DIE NATURWISSENSCHAFTEN

31. Jahrgang | 2. Juli 1943 | Heft 27/28

DEM ANDENKEN AN WALTHER NERNST.

2. Heft.

Schalldispersion in schnell reagierenden Systemen[1]).

Von GERHARD DAMKÖHLER, Braunschweig.

Läßt man eine Schallwelle durch ein Gas hindurchlaufen, so werden die einzelnen Gaselemente periodisch verdichtet und entspannt. Die Zustandsänderungen sind praktisch adiabatisch und bei vorgegebener Frequenz auch zeitlich definiert. Chemische Gleichgewichte im Gas werden sich ebenfalls periodisch verändern wollen. Aber sie werden sich nur dann vollständig einstellen können, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten groß genug bzw. die Schallfrequenzen klein genug sind. Dies hat zuerst NERNST erkannt. Er hat aber auch weiterhin vermutet, daß meßbare Unterschiede in der Schallgeschwindigkeit auftreten müßten, je nachdem, ob die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten der Schallfrequenz noch folgen können oder nicht. Insbesondere sollte sich die Schallgeschwindigkeit bei derjenigen Frequenz mehr oder minder sprunghaft ändern, wo mittlere Reaktionsdauer und Schwingungsdauer in der Schallwelle vergleichbar werden. Durch Schalldispersionsmessungen sollten sich also sehr schnell verlaufende Reaktionen in der Nähe ihrer Gleichgewichtslage quantitativ verfolgen lassen.

NERNST ließ diesen Gedanken experimentell in der Dissertation von F. KEUTEL (1) nachprüfen. Als Beispiel wurde die Reaktion $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$ bei Zimmertemperatur gewählt. Gemessen wurde mit der KUNDTschen Staubfigurenmethode in der verbesserten Form von U. BEHN und H. GEIGER (2). Die von KEUTEL aus seinen Schallgeschwindigkeiten $a = \sqrt{\frac{mRT}{M}}$ ermittelten Exponenten m der Adiabate pv^m = konst. lagen tiefer als die für unterbliebene Gleichgewichtseinstellung berechneten C_p/C_v-Werte und höher als die für jeweils völlige Gleichgewichtseinstellung berechneten m-Werte. Zwar sind in der Berechnung von KEUTEL verschiedene Fehler vorhanden, aber durch seine mitgeteilten Zahlenwerte schien jedenfalls die NERNSTsche Idee bestätigt; denn beim Entspannungstakt laufen nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges wegen der eintretenden Temperaturerniedrigung die exothermen Reaktionen ab, und die endothermen Reaktionen gehen zurück; das Gas hat also innere Wärmequellen, und der Adiabatenexponent m muß sich dem Polytropenexponent 1 der Isothermen pv^1 = konst. nähern, d. h. es muß $1 < m < C_p/C_v$ gelten. Zu dem gleichen Ergebnis führt in der Schallwelle die Betrachtung des Verdichtungstaktes.

Man könnte nun glauben, daß jetzt eine stürmische Anwendung und Ausgestaltung der Schalldispersionsmethode auch von anderer Seite erfolgt wäre. Auch mußten theoretische Auswertungsformeln für das eigentliche Dispersionsgebiet abgeleitet werden; denn NERNST hatte sich zunächst mit einer größenordnungsmäßigen Ermittelung der Reaktionsgeschwindigkeit begnügt. Aber nichts dergleichen geschah, obwohl das Problem, für schnelle Reaktionen neue Untersuchungsmethoden zu finden, damals genau so bestand wie heute. Wir können diese Entwicklung nur so verstehen, daß, von den experimentellen Schwierigkeiten abgesehen, NERNST mit seinem Gedanken seiner Zeit weit voraus war. Dabei war der Begriff der Schalldispersion keineswegs erst von NERNST geschaffen worden. Kein geringerer als H. HELMHOLTZ (3) hatte schon 1863 erkannt, daß bei einer in einem Rohr laufenden Schallwelle die irreversible Reibung Dispersion hervorruft. 5 Jahre später konnte G. KIRCHHOFF (4) zeigen, daß die stets vorhandene Wärmeleitfähigkeit in einem Gas gleichfalls Schalldispersion bewirken kann, und zwar nicht nur in der durch eine Rohrwand begrenzten Schallwelle, sondern auch in der seitlich unbegrenzten Schallwelle. Wenn wir heute die Arbeiten dieser großen Physiker nachlesen, dann kann man nur eine tiefe Hochachtung empfinden. Trotzdem hatten sie aber nur die irreversiblen Transportvorgänge als Schalldispersionsquellen erkannt. Die Schalldispersion durch unvollständige chemische Gleichgewichtseinstellung blieb noch 40 Jahre verborgen bis sie von NERNST entdeckt wurde. Damit reiht sich sein Name würdig an die Namen dieser beiden großen Altmeister, und wir können heute stolz darauf sein, daß alle drei Deutsche waren.

Nachdem A. EINSTEIN (5) 1920 für die monomolekulare Dissoziations- und bimolekulare Rekombinationsreaktion die Schalldispersionskurve theoretisch berechnet hatte, ließ NERNST die früheren Messungen am N_2O_4 erneut durch H. SELLE (6) nach-

[1]) Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.

prüfen, und es konnte einwandfrei Schalldispersion nachgewiesen werden. Bei 500 mm Hg und 21° stieg zwischen 0 und 3640 Hz die Schallgeschwindigkeit von 185,3 auf 189,3 m/s. Das ergab mit der EINSTEINschen Formel für die monomolekulare Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante $k_1 = 440\,s^{-1}$. Dabei war wiederum die KUNDTsche Methode benutzt worden. Allerdings konnten E. GRÜNEISEN und E. GOENS (7) (16) für dasselbe System mit der THIESENschen Resonatormethode keine Schalldispersion finden.

Ob die damalige Deutung der im N_2O_4 aufgefundenen Schalldispersion richtig war, kann heute noch nicht klar entschieden werden. Immerhin haben diese Ergebnisse zu weiteren Schalldispersionsmessungen angeregt, insbesondere nachdem man mit dem PIERCEschen Interferometer (8) in das Ultraschallgebiet vorgedrungen war. Hier zeigten nun aber auch nichtdissoziierende Gase [reiner O_2 und N_2 übrigens auch schon im hörbaren Schallgebiet (9)] Schalldispersion mit der für unvollständige Gleichgewichtseinstellung charakteristischen Frequenzabhängigkeit: Wendepunkt in der Kurve für die Schallgeschwindigkeit und dem auf die Längeneinheit bezogenen Absorptionskoeffizienten. Diese neu aufgefundenen Schalldispersionen waren sehr wohl von der HELMHOLTZ-KIRCHHOFFschen zu unterscheiden, bei der z. B. der Absorptionskoeffizient je Längeneinheit monoton mit der Frequenz ansteigt. Das führte K. F. HERZFELD und RICE (10) zu der Vermutung, daß die Anregung der inneren Freiheitsgerade von Molekülen einer gewissen Stoßzahl bedürfe und schnellen Schallfrequenzen evtl. nicht mehr folgen könne und daß dadurch die neuartige Schalldispersion bedingt sei. Die genauere Theorie hierzu wurde von H. O. KNESER (11) gegeben. Jetzt wurde an den verschiedensten Stellen mit Schalldispersionsarbeiten begonnen, wobei man sich aber wohlbemerkt fast ausschließlich für die Anregung der inneren Molekülfreiheitsgrade interessierte, weniger für Dissoziationsreaktionen, die NERNST ursprünglich vorgeschwebt hatten. Aber schließlich mußten zunächst die Verhältnisse für das einzelne Molekül geklärt werden, bevor Aussicht bestand, eine „Dissoziationsdispersion" neben der „Anregungsdispersion" zu erkennen.

Und hier wurde nun auch zum ersten Male mit der Schalldispersionsmethode ein reaktionskinetisch wichtiges Ergebnis gewonnen. A. EUCKEN (selbst ein Schüler von NERNST) und seine Schule (12) konnten nachweisen, daß die Verwandlung von Translationsenergie in Schwingungsenergie dann besonders leicht erfolgt, wenn das stoßende Molekül mit dem gestoßenen eine quasichemische Verbindung eingehen kann: so wird z. B. Cl_2 beim Stoß mit CO (die beide zusammen $COCl_2$ vorbilden können) viel leichter angeregt als beim Stoß mit N_2, obwohl sich sonst vielfach CO und N_2 ziemlich gleich verhalten (gleiches Molgewicht, praktisch gleiche Siede- und kritische Punkte usw.). Und ähnliche Beispiele der bevorzugten Umwandlung von Translationsenergie in Schwingungsenergie konnten noch weiter aufgefunden werden. Auch Moleküle, in welchen mehrere innere Freiheitsgrade angeregt werden, wurden untersucht, und KL. SCHÄFER (13) (ein Eucken-Schüler) hat hier die ersten theoretischen Auswertungsformeln abgeleitet.

Das gleichzeitige Vorliegen von Anregungs- und Dissoziationsdispersion haben W. T. RICHARDS und J. A. REID (14) sowie H. O. KNESER und O. GAULER (15) behandelt. Dabei kommen die letzteren Autoren zu dem Schluß, daß der Fall des N_2O_4 noch nicht einwandfrei geklärt sei. Sie benutzten zur Diskussion die Messungen im Ultraschallgebiet, wo Dispersion gefunden wurde, und im hörbaren Frequenzbereich die Messungen von E. GRÜNEISEN und E. GOENS (16), die mit der THIESENschen Methode keine Schalldispersion gefunden hatten. Daß dem letzten Ergebnis die sorgfältigen Messungen von H. SELLE (17) mit der KUNDTschen Methode widersprachen, wurde nicht diskutiert.

Hier erhebt sich nun die Frage: Ist die KUNDTsche Methode nicht vielleicht mit einem systematischen Fehler behaftet, der von dem Staub im Versuchsrohr herrührt? Denn Schwebeteilchen können unter Umständen mit dem Gas in einen irreversiblen Impuls-, Wärme- und evtl. Stoffaustausch treten. O. BRANDT, H. FREUND und E. HIEDEMANN (18) haben gezeigt, daß Schwebeteilchen oberhalb gewisser Schallfrequenzen nicht mehr der Gasbewegung folgen können und damit durch Reibung Schalldispersion hervorrufen. H. PFRIEM (19) und KL. OSWATITSCH (20) berechneten, daß Schwebeteilchen mit dem schwingenden Gas in Wärmeaustausch treten und bei verdampfbaren Schwebeteilchen darüber hinaus noch ein Stoffaustausch hinzukommt. Dabei ergibt sich ebenfalls Schalldispersion. Auf sie ist die starke Absorption des Donners in Wolken mit kleinen Wassertröpfchen zurückzuführen.

Daß Diffusions- und Thermodiffusionsvorgänge auch bei Edelgasen Schalldispersion hervorrufen können, hat M. KOHLER (21), ausgehend von den ENSKOGschen Transportgleichungen, berechnet.

Die ursprüngliche Idee von NERNST, Dissoziationsreaktionen mit der Schalldispersionsmethode zu untersuchen, wurde erneut von G. DAMKÖHLER (22) aufgenommen. Das noch ferne Endziel war dabei, die Methode auf das Hochtemperaturgebiet zur Untersuchung der Dissoziationsvorgänge in Verbrennungsgasen anzuwenden, wo die „Anregungsdispersion" nach verschiedenen Abschätzungen vermutlich nicht stören wird. Dabei ergab sich zunächst ein ganz allgemeiner Ausdruck für den differentiellen Adiabatenexponenten m (in pv^m = konst.) unter der Voraussetzung einer völligen Gleichgewichtseinstellung in jedem Augenblick und für beliebig viele Dissoziationsbruttoreaktionen. Die letztere Voraussetzung gilt dann auch für die abgeleitete Schalldispersionsformel. Ferner wurden die Einflüsse der KIRCHHOFFschen Schalldispersion und der Diffusion im Hochtemperaturgebiet diskutiert.

Gewiß wird noch geraume Zeit vergehen, bis hier brauchbare experimentelle Ergebnisse vorliegen werden. Aber das Endziel ist doch sehr verlockend, zumal andere reaktionskinetische Methoden bisher im Hochtemperaturgebiet versagt haben. Wir wollen es jedenfalls als ein günstiges Omen ansehen, daß gerade NERNST, der Begründer der Schalldispersionsmethode, auch selbst sehr viel Zeit auf die systematische Aufklärung der Verbrennungsvorgänge verwandt hat. Hat doch unter seiner Leitung M. PIER (23) die Explosionsmethode zu einer Präzisionsmethode ausgestaltet und damit die ersten spezifischen Wärmen im Hochtemperaturgebiet gewonnen. Und unter NERNST hat WENDLANDT (24) seine berühmten Detonationsversuche begonnen, mit denen die Frage der Detonationsauslösung erstmalig aufgegriffen wurde. NERNST war mit der Schalldispersionsmethode wie in vielen anderen Dingen der große Bahnbrecher, der neue Wege aufgezeigt hat. Sie zu Ende zu gehen, ist tiefe Verpflichtung unserer jungen und späterer Generationen.

Literatur.

1. F. KEUTEL, Diss. Berlin 1910. — 2. U. BEHN u. H. GEIGER, Verh. dtsch. phys. Ges. **9**, 657 (1907). — 3. H. HELMHOLTZ, Verh. naturhist.-mediz. Ver. Heidelberg **3**, 16—20 (1863). — 4. G. KIRCHHOFF, Pogg. Ann. **134**, 177—193 (1868). — 5. A. EINSTEIN, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. Berlin **1920**, 380—385. — 6. H. SELLE, Z. physik. Chem. **104**, 1—9 (1923). — 7. E. GRÜNEISEN u. E. GOENS, Z. Instrumentenkde **42**, 97—114 (1922). — 8. G. W. PIERCE, Proc. amer. Soc. Test. Mat. **60**, 271 (1925). — 9. A. EUCKEN, O. MÜCKE u. R. BECKER, Naturwiss. **20**, 85 (1932). — 10. K. F. HERZFELD u. F. O. RICE, Physic. Rev. **31**, 691—695 (1928). — 11. H. O. KNESER, Ann. Physik. **11**, 761—776 (1931). — 12. Vgl. die verschiedenen Veröffentlichungen, besonders in der Z. physik. Chem. B, seit 1934. — 13. KL. SCHÄFER, Z. physik. Chem. B **46**, 212—228 (1940). — 14. W. T. RICHARDS u. J. A. REID, J. chem. Phys. **1**, 114, 737 (1933). — 15. H. O. KNESER u. O. GAULER, Physik. Z. **37**, 677—684 (1936). — 16. E. GRÜNEISEN u. E. GOENS, Ann. Physik. **72**, 193—220 (1923). — 17. H. SELLE, Z. physik. Chem. **104**, 1—9 (1923). — 18. O. BRANDT, H. FREUND u. E. HIEDEMANN, Z. Physik **104**, 511—533 (1937). — 19. H. PFRIEM, Akust. Z. **6**, 109—124 (1941). — 20. KL. OSWATITSCH, Physik. Z. **42**, 365—378 (1941). — 21. M. KOHLER, Ann. Physik (5) **39**, 209—225 (1941). — 22. G. DAMKÖHLER, Z. Elektrochem. **48**, 68—82, 116—131 (1942). — 23. M. PIER, Z. physik. Chem. **62**, 385—419 (1908) — Z. Elektrochem. **15**, 536—540 (1909); **16**, 897—903 (1910). — 24. R. WENDLANDT, Z. physik. Chem. **110**, 637—655 (1924); **116**, 227—260 (1925).

Nernst und die Chemie der hohen Temperaturen.

Von H. v. WARTENBERG, Göttingen.

Qualitativ war schon vor 100 Jahren bei zahlreichen Reaktionen ihr bei höheren Temperaturen unvollkommener oder stark geänderter Verlauf bekannt, besonders durch die Franzosen, so daß z. B. Ste. CLAIRE DEVILLE die Dissoziation des Wasserdampfes durch Einwerfen weißglühenden Platins in Wasser, des Salmiaks durch die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit des Ammoniaks und Chlorwasserstoffes, das Abschrecken heißer Gase aus Flammen mit wasserdurchströmten Kapillaren usw. zeigen konnte. Quantitative Voraussagen ermöglichte aber erst seit etwa 50 Jahren der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in der bequemen Form der Isochore von VAN'T HOFF. Entscheidend für die Anwendung dieser Theorien war aber die auch erst seit etwa 50 Jahren erfolgte Erfindung des Platinthermoelementes und Strahlungspyrometers durch LE CHATELIER und der gesicherte Anschluß der Messungen an das für die Temperaturskala maßgebende Luftthermometer durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt bis 1500°. Erst später, zum Teil auf die lebhafte kritische Beteiligung NERNSTS hin, wurde durch eine exaktere Messung der Konstanten c_2 des WIEN-PLANCKschen Gesetzes die Strahlungspyrometrie auf eine sichere Grundlage gestellt, und erst in den letzten 10 Jahren etwa ist man sich praktisch darüber klar geworden, daß man mit Messung der „Farbtemperaturen" anstatt der „schwarzen Temperaturen" und Entwicklung passender Geräte dazu eine ganz wesentlich größere Näherung an die wahre Temperatur gewinnen kann, ohne noch das Absorptionsvermögen oder den Grad der „Schwärze" messen zu müssen. Bei den wenigen quantitativen Messungen der Dissoziation einiger molekularer Gase oder Dampfdichtebestimmungen mußte bis dahin z. B. V. MEYER seine Apparatur noch gleichzeitig als Luftthermometer benutzbar ausgestalten. Die erreichbare Grenze (1700°) bestimmten die verfügbaren Materialien, Platin und Porzellan, und die Heizung, Graphit/Sauerstoff, was derartige Versuche mit den damaligen Mitteln sehr umständlich gestaltete. Qualitativ vermehrte um dieselbe Zeit MOISSAN unsere Kenntnisse um ganze Klassen, allerdings nur mit Kohlenstoff verträglicher Stoffe, durch seinen Lichtbogenofen.

Die entscheidenden Schritte zur quantitativen Beherrschung dieses neuen Feldes der Chemie tat aber erst NERNST, als er vor etwa 40 Jahren seine Gleichgewichtsuntersuchungen begann. Rein äußerlich brachte ihn darauf die Erfindung seiner Lampe und die damit auch ermöglichte leidenschaftliche Ausübung des damals gerade beginnenden Automobilsportes mit dem zahllose Probleme bietenden Explosionsmotor.

Die Hauptschwierigkeiten bei solchen Untersuchungen sind immer dieselben. Man muß das Konzentrationsverhältnis im heißen Raum analytisch bestimmen und sicher sein, daß es auch der gemessenen Temperatur entspricht und nicht irgendeiner anderen unbekannten Temperatur in der Apparatur. Direkt läßt sich nur bei Wasserstoff

dessen Teildruck im Gasgemisch direkt bei der hohen Temperatur messen, indem man ein an einem Ende geschlossenes Platinrohr hineinsteckt und am anderen kalten Ende an einem Manometer direkt den Wasserstoffdruck abliest, da das Platin nur für ihn durchlässig ist. Sonst muß man, wie schon DEVILLE es tat, das Gasgemisch durch einen weiten hochtemperierten Raum strömen lassen, wo sich das Gleichgewicht einstellen kann, und es dann möglichst rasch durch eine kalte enge Röhre zur Analyse ausströmen lassen. Durch Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit und Studium des Einflusses derselben auf die Analyseresultate kann man dann Schlüsse auf die wirkliche Konzentration im heißen Teil ziehen. Ohne diese Vorsichtsmaßregel läuft man Gefahr, daß sich beim zu langsamen Abkühlen ein einer tieferen Temperatur im Ausströmungsrohr entsprechendes Gleichgewicht einstellt. Die Gleichgewichte stellen sich eben nicht unendlich rasch ein, sondern brauchen Zeit dazu, die mit steigender Temperatur rapide abnimmt, so daß man erstens sicher sein muß, daß das Gas genügend lange im heißen Raum verweilt hat und zweitens sich rasch genug abgekühlt hat, ohne sich wieder zu verändern. Es war ein wesentliches Verdienst NERNSTS, dieses Zusammenspiel von Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht, das die ganze praktische Chemie beherrscht, klar herausgearbeitet zu haben, wo damals beide Begriffe noch bei den meisten Chemikern durcheinandergingen. Die Theorie erlaubt heutzutage (DAMKÖHLER) zu berechnen, daß bei der energischen Abschreckung durch Einsaugen der Gase in wassergekühlte Kapillaren ein Temperatursturz von 1000° schon in $^1/_{1000}$ Sekunde über 1 cm Strömungsweg stattfindet, so daß man auch Flammen- und Lichtbögen mit Erfolg untersuchen kann. Eine wesentliche Vereinfachung läßt sich bei dieser am meisten gebrauchten Strömungsmethode durch Anordnung eines Katalysators im heißen Raum erreichen, so daß dieser kleiner gemacht, ja schließlich nur auf den geheizten Katalysator, z. B. einem glühenden Platindraht, reduziert werden kann, wie das NERNST einführte. Bei dieser Gelegenheit wurde er auch auf eine originelle Analysenmethode geführt, in dem die durch ein am heißen Draht dissoziierendes Gas abgeleitete Wärmemenge um die Dissoziationswärme steigen muß, eine Methode, die dann später LANGMUIR die Dissoziation des Wasserstoffs H_2 an einem über 2000° heißen Wolframdraht zu bestimmen gestattete, und die den offenbaren Vorzug hat, die Materialschwierigkeiten einer großen heißen Wand zu umgehen.

Am einfachsten sind Reaktionen zu untersuchen, die unter Volumenänderung verlaufen, wo man nur die Druckänderung eines gleichmäßig geheizten abgesperrten Volumens zu messen hat, was bis etwas über 1000° sehr gut mit kleinen Bourdonmanometern aus Quarzglas geht, die nur ein kleines schädliches Volumen haben und auch selbst einige hundert Grad warm werden dürfen, so daß evtl. Kondensationen vermieden werden.

Für jeden Arbeiter auf diesem Gebiet war seit jeher aber die Hauptfrage, womit und worin man die zu untersuchenden Stoffe erhitzt, denn die Anzahl der hochschmelzenden Stoffe ist sehr beschränkt, sie lassen sich nicht ohne weiteres zu gasdichten Gefäßen formen, und was das schlimmste ist, sie nehmen bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen meist selbst an der Reaktion teil. Die Technik kann sich bei den großen Dimensionen ihrer Apparate (Hochöfen, Karbidöfen usw.) durch Innenheizung helfen, indem sie durch Feuergase oder elektrische Lichtbögen oder Induktionsheizung das Reaktionsgut erwärmt und die Wände sogar mit Wasser kühlt, so daß sich die reagierenden Stoffe in einer Schmelzrinde desselben Materials befinden, die natürlich nicht angegriffen wird. Im Laboratorium kann man das nicht gut machen, besonders bei Gasen, sondern man muß die Hitze durch die Gefäßwände treten lassen, die so zu wählen sind, daß sie nicht reagieren. Auch bis jetzt ist es eigentlich so geblieben, daß außer Platin und Graphit nur Porzellanarten als gasdichte Materialien bis etwa 1600° in Betracht kommen, wobei man durch Tonerdebeimischung oder durch Anwendung reiner Tonerde 100—200° weiterkommen kann. Man kann zwar aus hochschmelzenden Oxyden Gefäße jeder Art formen, sie sind aber bisher nicht dicht zu machen. Graphit und Metalle, Platin oder Wolfram sind natürlich nur für Spezialzwecke zu verwenden. NERNST führte, um weiterzukommen, Iridium als Material ein, womit er Gleichgewichte und Dampfdichtebestimmungen bis 2200° in oxydierender Atmosphäre vornehmen konnte. NERNST erfand auch die elektrischen Rohröfen aus diesen Metallen, die eine ganz erheblich gleichmäßigere Erhitzung gestatteten als die damals üblichen dünndrähtigen Wickelöfen. Weitaus die größte Rolle spielen aber die Kohlenrohröfen, mit denen man im Vakuum oder Argon bis etwa 3000° kommen kann und die für die Schmelzen der Metallographie nicht wegzudenken sind. Der einzige, oft entscheidende Nachteil ist natürlich bei ihnen, daß der C-Dampf karburierend wirken kann und daher O_2-haltige Systeme nicht untersucht werden können. Diese durch Starkstrom geheizten Rohröfen haben wohl ihre höchste Entwicklung in den Wolframstaböfen gefunden, in denen technisch Quarz kontinuierlich zu Kieselglasröhren geschmolzen werden kann in einer indifferenten Atmosphäre. Bei solchen Öfen stört natürlich sehr, daß nur etwa das mittlere Drittel gleichmäßig hoch temperiert ist, da die dicken Stromzuleitungen zu viel Wärme abführen. Es ist daher ein großer Fortschritt etwa der letzten 15 Jahre, daß es gelungen ist, auch kleine dickwandige Rohre durch Hochfrequenz induktiv zu heizen. Man ist z. B. so imstande, um eine Gipfelleistung hervorzuheben, ein kleines Gefäß aus Thoroxyd mit flüssigem Iridium umgeben, stundenlang genau auf dessen Schmelztemperatur (2450°) zu halten und damit den höchsten Fixpunkt für die Strahlungs-

pyrometrie zu erhalten. Schließlich sind auch die Verbrennungsöfen wieder zu Ehren gekommen, in denen man durch Verbrennen von verstäubten flüssigen Kohlenwasserstoffen in Sauerstoff ohne weiteres längere Strecken gleichmäßig bis 2900° erhitzen kann in Röhren aus Zirkon- oder Thoroxyd, was den großen Vorteil bietet, auch in Luft arbeiten zu können. Bei der Erhitzung fester Körper in ihnen darf man diese allerdings nicht mit der Wand in Berührung kommen lassen, sondern muß sie frei hängend untersuchen, da sonst die bei hohen Temperaturen viele hundert Grad betragende Schmelzpunktserniedrigung der entstehenden Gemische stört.

Zur Erhitzung frei hängender Stoffe kann man auch die heißesten Flammen benutzen, die man bisher überhaupt herstellen kann, beide allerdings stark reduzierend, nämlich die beim Kohlelichtbogen bei starker Überlastung aus der Anode schießende lange Flamme (an der Basis etwa 8000° heiß) oder die Langmuir-Fackel, ein zwischen Wolframstäben in Wasserstoff brennender Lichtbogen (4600°), der mit größtem Vorteil eben wegen seiner reduzierenden Eigenschaften zum Metallschweißen benutzt wird. Der gewöhnliche Wechselstromlichtbogen ist inhomogen, seine auf einen engen Kanal beschränkte Kerntemperatur beträgt je nach der Belastung und der Gasart 6000—7000°, wie man aus Gasdichtemessungen (durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit oder Röntgenstrahlabsorption) oder Deutung von Spektren ermitteln kann.

Der Vorteil solcher wandlosen Erhitzungen von Gasen brachte NERNST schon früh auf die Idee, die allerdings nur hundertstel Sekunden dauernden Explosionen von Gasgemischen zu Gleichgewichtsbestimmungen auszunutzen, ein Verfahren, an dessen Ausbildung in seinem Institut 20 Jahre gearbeitet ist und das jetzt in großem Umfange für das Studium der Vorgänge in den Explosionsmotoren angewandt wird, nachdem besonders die Engländer sich eingehend damit beschäftigt haben. Will man z. B. die Dissoziation des Wasserdampfes messen, so läßt man eine bekannte Knallgasmenge unter Zumischung eines indifferenten Gases in einer etwa 10 l fassenden Bombe explodieren und mißt den momentanen maximalen Druck. Wenn man aus der Knallgasmenge die Wärmemenge und die spezifische Wärme der Gase kennt, so kann man aus dem Zurückbleiben des Druckes gegenüber dem nach den Gasgesetzen zu errechnenden die Menge des unvereinigt gebliebenen, d. h. dissoziiert gewesenen Knallgases berechnen. Erst muß man aber die spezifische Wärme bei so hohen Temperaturen messen. Dies geschieht auf dieselbe Weise, aber unter Beimischung eines genügenden Wasserstoffüberschusses, der die Dissoziation berechenbar weitgehend zurückdrängt, so daß die Wärmemenge nunmehr der gesamten Knallgasmenge entspricht. Die Druckabnahme kommt jetzt nur von der Kühlwirkung der indifferenten Gasmenge her, so daß sich deren spezifische Wärme berechnen läßt, was sich exakt durch Beimengung eines einatomigen, keinen Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme besitzenden Gases, z. B. Argon, nachweisen läßt. Die wesentliche Schwierigkeit der Methode besteht nur in der Messung des Momentandruckes, da Gas, Bombe, Manometer in Schwingungen geraten. Während im NERNSTschen Institut noch mit Membranometern mit allerlei Kunstgriffen gearbeitet wurde, hat man jetzt in den Piezoquarzen und Kondensatormanometern ideale Druckanzeiger und kann durch photographische Verfolgung der Vorgänge, Berücksichigen der Gasstrahlung usw., sehr genaue Resultate, bis etwa 3000°, erhalten.

Den größten Dienst an der Entwicklung der Chemie bei hohen Temperaturen hat NERNST aber durch die Aufstellung seines Wärmetheoremes geleistet, 3 Jahre nach Beginn seiner Gleichgewichtsarbeiten. Mit der VAN'T HOFFschen Isochore konnte man bei Kenntnis der Reaktionswärme, der spezifischen Wärme und durch Versuche über das gerade interessierende Gleichgewicht bei 2 Temperaturen gewonnenen chemischen Konstanten für dieses spezielle Gleichgewicht die Konzentrationsverhältnisse auch bei höheren oder tieferen Temperaturen extrapolieren. Indem NERNST zeigte, daß auch die chemischen Konstanten für die Einzelmoleküle charakteristische Größen darstellten und sich additiv verhielten, brauchte man nicht mehr das spezielle Gleichgewicht zu untersuchen, sondern konnte die Größenordnung des bei beliebigen Drucken und Temperaturen zu erwartenden Konzentrationsverhältnisses voraussagen, wenn man die Reaktionswärme kannte. In den letzten 20 Jahren hat man diese Methode sehr verfeinert, indem man aus präzisen Molekülmodellen quantenmechanisch die spezifischen Wärmen und die chemischen Konstanten berechnen kann an Stelle der früher unvermeidlichen empirischen Interpolationsformeln. Bei einer sehr großen Zahl von Gleichgewichten hat die Theorie jetzt das Ideal erreicht, Versuche überflüssig zu machen. Die einzige, bisher noch nicht modellmäßig zu berechnende und dabei wichtigste individuelle Größe ist die Reaktionswärme. Mit diesem NERNSTschen Wärmesatz kann man schließlich auch Gleichgewichte berechnen bei im Laboratorium höchstens im Mikromaßstab herstellbaren Temperaturen, indem sich auf Grund der EGGERT-SAHAschen Ausdehnung des Satzes auf Ionisierungsgleichgewichte heute die Vorgänge in Sternatmosphären übersehen lassen, und umgekehrt aus spektral beobachteten Ionenkonzentrationen die Sterntemperaturen berechnen lassen, so daß der Satz eine der Hauptgrundlagen der modernen Astrophysik bildet.

Die Wasserdampfdissoziation[1]).

Von GERHARD DAMKÖHLER und RUDOLF EDSE, Braunschweig.

Will man eine chemische Reaktion technisch durchführen, so wird man zunächst immer nach der Lage des Gleichgewichts fragen, an zweiter Stelle nach der Reaktionsgeschwindigkeit. Für die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten stehen die verschiedensten Methoden zur Verfügung. Sie gehen fast alle auf NERNST zurück. Dieser Punkt wird von uns jüngeren Physikochemikern, die die stürmische Entwicklung zu Beginn dieses Jahrhunderts nicht mehr miterlebt haben, nur allzu leicht übersehen. Man denkt bei chemischen Gleichgewichten meist nur an die NERNSTsche Näherungsformel bzw. an den dritten Hauptsatz, aus dem ja schließlich die statistische Methode der Gleichgewichtskonstantenberechnung entstanden ist; allerdings erst, nachdem M. PLANCK der Entropie einen definierten Absolutwert zugeschrieben hatte[2]). Nun hat diese statistische Methode zweifellos auch ihre große Bedeutung, und sie liefert z. B. für das Hochtemperaturgebiet heute die sichersten Gleichgewichtskonstanten. Aber für mehr als dreiatomige Moleküle ist ihre Genauigkeit doch sehr beschränkt. Man ist dann wieder auf experimentelle Methoden angewiesen, insbesondere bei komplizierteren Stoffen, wie sie in der Technik nicht selten sind. Wie experimentell Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden können, haben NERNST und seine Schule am eingehendsten bei der H_2O-Dampfdissoziation gezeigt. Dieses Beispiel ist um so interessanter, als wir die damaligen experimentellen Ergebnisse mit den heute zur Verfügung stehenden genaueren statistischen Auswertungen vergleichen können. In Tabelle 1, die dem NERNSTschen Lehrbuch „Theoretische Chemie" [1] entnommen ist, sind die für die Reaktion

$$H_2O \rightarrow \mathbf{H_2} + \tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad (1)$$

ermittelten Dissoziationsgrade x zusammengestellt unter Angabe der Untersuchungsmethode und des Beobachters.

Dabei gehen, wie nochmals hervorgehoben werden muß, sämtliche Methoden auf NERNST zurück, auch wenn sie experimentell von anderen Autoren durchgeführt wurden, wie z. B. unter Ziffer 1, 3, 8—10, 11—15. Die berechneten Dissoziationsgrade in Spalte 4 der Tabelle 1 ergaben sich aus der mehrgliedrigen Interpolationsformel von W. SIEGEL, welcher für $K_c = \frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2}$ [mol/l] den Ausdruck erhielt:

$$\left.\begin{aligned} \lg K_{c_{\text{Nernst}}} = {} & \frac{-24\,900}{T} + 1{,}335 \lg T - 0{,}965 \cdot 10^{-4} T \\ & + 1{,}37 \cdot 10^{-7} T^2 - 0{,}665 \cdot 10^{-10} T^3 \\ & + 1{,}91 \cdot 10^{-18} T^5 - 1{,}08\,. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

[1]) Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.

[2]) In der BOLTZMANNschen Beziehung $S = k \ln W$ ist nach PLANCK die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W die Zahl der unterscheidbaren Mikrozustände, die den Makrozustand des Systems darstellen. Diese PLANCKsche Definition ist auch in der späteren BOSE- bzw. FERMI-Statistik erhalten geblieben.

Tabelle 1. Dissoziation von H_2O-Dampf.

Nr.	$T°$ abs	100 x beob.	100 x ber.	Methode	Beobachter
1	290	$(0{,}46—0{,}48) \cdot 10^{-25}$	$0{,}466 \cdot 10^{-25}$	elektromotorische Kraft	G. N. LEWIS, Z. physik. Chem. **55**, 465—476 (1906). — J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem **65**, 84—92 (1908)
2	700	$7{,}6 \cdot 10^{-9}$	$5{,}4 \cdot 10^{-9}$	Kombination von Gleichgewichten	W. NERNST, Z. Elektrochem. **15**, 687 (1909) (berechnet von W. SIEGEL, Ziffer 11—15)
3	1300	0,0027	0,0029	erhitzter Pt-Draht-Kontakt	J. LANGMUIR, J. amer. chem. Soc. **28**, 1357—1379 (1906)
4	1397	0,0078	0,0085	Durchströmungsmethode	W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, Z. physik. Chem. **56**, 534—547 (1906)
5	1480	0,0189	0,0186		
6	1500	0,0197	0,0221	erhitzter Pt-Draht-Kontakt	J. LANGMUIR, Ziffer 3
7	1561	0,034	0,0369	Durchströmungsmethode	W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, Ziffer 4
8	1705	0,102	0,107	halbdurchlässige Pt-Wand	L. LÖWENSTEIN, Z. physik. Chem. **54**, 715—726 (1906)
9	2155	1,18	1,18	halbdurchlässige Ir-Wand	H. v. WARTENBERG, Z. physik. Chem. **56**, 513—533 (1906)
10	2257	1,77	1,76		
11	2337	2,8	2,7	Explosion in einer Kugelbombe	N. BJERRUM, Z. physik. Chem. **79**, 513—536 (1912) W. SIEGEL, Z. physik. Chem. **87**, 641—668 (1914)
12	2507	4,5	4,1	zentrale Zündung	
13	2684	6,2	6,6	zentrale Zündung	
14	2731	8,2	7,4	zentrale Zündung	
15	3092	13,0	15,4	zentrale Zündung	

Rechnen wir auf $K_p = \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}$ [Atm.] um, so folgt

$$\left.\begin{aligned} \lg K_{p\,\text{Nernst}} = {} & \frac{-24\,900}{T} + 2{,}335 \lg T - 0{,}965 \cdot 10^{-4} T \\ & + 1{,}37 \cdot 10^{-7} T^2 - 0{,}665 \cdot 10^{-10} T^3 \\ & + 1{,}91 \cdot 10^{-18} - 2{,}166 . \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Die aus diesen experimentell gefundenen Formeln[1]) berechenbaren Gleichgewichtskonstanten stimmen erstaunlich gut mit den heute rein statistisch ableitbaren Zahlenwerten überein, wie man aus dem oberen Teil der Tabelle 2 erkennt.

Die darin enthaltenen $K_{1\,\text{stat}}$ und $K_{2\,\text{stat}}$ wurden von uns selbst erneut berechnet[2]) nach der Beziehung

$$\left.\begin{aligned} \ln K_{\text{stat}} &= \sum^{j} \nu_j \ln p_j \\ &= -\sum^{j} \frac{\nu_j E_{j_0}}{RT} + \sum^{j} \frac{\nu_j}{R}\left(\frac{E_{j_0} - G_j^*}{T}\right) \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

mit

$\sum^{j} \nu_j E_{j_0} = \Delta E_0 =$ Wärmetönung am absoluten Nullpunkt,

$\frac{E_{j_0} - G_j^*}{T} =$ PLANCKsche thermodynamische Potentiale (von den Amerikanern aus spektroskopischen Daten berechnet).

Diese Übereinstimmung ist um so verwunderlicher, als NERNST und Mitarbeiter bei der Auswertung ihrer Versuche eine Reihe von Punkten nicht berücksichtigten, die wir heute als wesentlich ansehen. So wußte NERNST seiner Zeit z. B. noch nichts von der zweiten H_2O-Dissoziation

$$H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + OH, \quad (5)$$

deren Größe erstmalig K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT [2] als nicht vernachlässigbar erkannt hatten. Lediglich in der Arbeit von W. SIEGEL [3] wird bei Sauerstoffüberschuß und hohen Temperaturen das Auftreten einer besonderen O und H enthaltenden Verbindung vermutet, für die jedoch H_2O_4 angenommen wird, nicht OH. Wir haben in Tabelle 3 für 1 Atm. und einige Temperaturen die Gaszusammensetzung des dissoziierenden H_2O-Dampfes statistisch berechnet. Die benutzten Zahlenwerte (ältere als in Tabelle 2) sind im oberen Teil der Tabelle 3 verzeichnet. Bei der Konstanten K_2 wurde mit zwei Dissoziationsenergien $\Delta E_0^{(2)} = 63$ kcal bzw. 64 kcal gerechnet, da diese noch nicht genau bekannt sind. Rechnet man sich aus den angeführten Partialdrucken den Bruchteil des insgesamt dissoziierten H_2O aus, so ergeben sich die in der vorletzten Zeile aufgeführten Gesamtdissoziationsgrade x_{ges}, die beim Vorliegen mehrerer simultaner Gleichgewichte allein einen Sinn haben. Die aus den NERNSTschen Formeln (2) bzw. (3) unter alleiniger Berücksichtigung der Dissoziation (1) ableitbaren Dissoziationsgrade x_{Nernst} sind nur etwa halb so groß und in der letzten Zeile von Tabelle 3 wiedergegeben. Warum NERNST aus seinen Versuchsergebnissen ohne Berücksichtigung der zweiten H_2O-Dissoziation doch nahezu die richtigen Gleichgewichtskonstanten für die erste H_2O-Dissoziation ableiten konnte, ist vorläufig noch nicht zu sagen. Bei den tiefen Temperaturen dürfte zwar die zweite H_2O-Dissoziation vernachlässigbar sein, da sie eine etwas größere Dissoziationsenergie besitzt und deshalb mit sinkender Temperatur schneller zurückgeht: vgl. die Konstanten $K_{1\,\text{stat}}$ und $K_{2\,\text{stat}}$ in Tabelle 2. Bei den Hochtemperaturversuchen ist die zweite H_2O-Dissoziation aber sicher von Bedeutung, und hier muß sich ihre Vernachlässigung durch irgendeinen anderen Fehler gerade kompensiert haben. In welcher Weise, konnten wir allerdings bisher noch nicht aufklären, da es sich um zwei ganz verschiedenartige Versuchsreihen handelt: um die Versuche mit der halbdurchlässigen Wand, wo lediglich der H_2-Partialdruck gemessen wird[1]), und um die Explosionsversuche. Daß bei der Auswertung der letzteren allerdings ein grundsätzlicher Fehler begangen wurde, ist heute klar: es wurde nämlich immer von NERNST und seiner Schule angenommen, daß nach der Explosion in der Bombe eine einheitliche Temperatur herrscht, während B. HOPKINSON [4] schon 1906 das Gegenteil, d. h. Temperaturunterschiede von 600° und mehr, experimentell nachgewiesen hatte und L. FLAMM und H. MACHE [5] später die Erscheinung auch theoretisch behandelt haben. Allerdings sind deren Auswertungsformeln recht kompliziert, und sie werden noch komplizierter, wenn man die in den einzelnen Gaselementen verschieden starke Dissoziation exakt berücksichtigen will. Denn in dissoziierenden Gasen darf man den Exponenten der Adiabaten $pV^m =$ konst. (von ihr rühren nämlich die Temperaturunterschiede nach der Verbrennung her) nicht mehr mit C_p/C_v identifizieren [6], wie es z. B. jüngst von B. LEWIS und G. v. ELBE [7] getan wurde. Natürlich sind außer dieser Fehlerquelle, d. h. der Nichtberücksichtigung der Temperaturunterschiede nach der Explosion, noch andere möglich. So standen NERNST seinerzeit noch nicht die völlig richtigen Molwärmen der Gase zur Verfügung, und außerdem ist das Problem der Wärmeverluste bei der Explosionsmethode doch wohl noch nicht endgültig geklärt. Wir können heute eigentlich nur sagen: NERNST hat Glück gehabt bei der Bestimmung

[1]) Gleichung (2) findet sich z. B. noch im Chemiker-Taschenbuch Teil 3, 252 (1939).

[2]) Dabei wurde auf die modernen atomaren Einheiten (vgl. z. B. G. HERZBERG, Molekülspektren und Molekülstruktur, S. 2. Dresden-Leipzig 1939) umgerechnet und als Energiemaß verwendet

1 cal* = 4,1868 abs Wattsek = 4,1855 int. Wattsek = 0,99987 $\text{cal}_{J\,T}$ = 1,00036 $\text{cal}_{15°}$ = 1,00053 cal artificial [ROSSINI]

entsprechend

$$R = 1{,}9860 \frac{\text{cal*}}{\text{grd mol}} = 8{,}3149 \frac{\text{abs Wattsek}}{\text{grd mol}}.$$

[1]) Bei diesen Versuchen konnte übrigens nach Tabelle 3 nicht etwa $p_{O_2} = \frac{1}{2} p_{H_2}$ gewesen sein, wie von LÖWENSTEIN bzw. VON WARTENBERG zur Auswertung angenommen wurde!

Tabelle 2. Alte und neue Gleichgewichts-

$$\sqrt{K_{p\,\text{Nernst}}} = \frac{p_{H_2}\sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}}, \quad K_{1\,\text{stat}} = \frac{p_{H_2}\sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}},$$

$T°$ abs	300	400	500	600	700	1000
						Erste H_2O-Dissoziation:
$\sqrt{K_{p\,\text{Nernst}}}$	$1{,}994 \cdot 10^{-40}$	$6{,}597 \cdot 10^{-30}$	$1{,}436 \cdot 10^{-23}$	$2{,}506 \cdot 10^{-19}$	$2{,}764 \cdot 10^{-16}$	$9{,}069 \cdot 10^{-11}$
$K_{1\,\text{stat}}$	$1{,}603 \cdot 10^{-40}$	$5{,}672 \cdot 10^{-30}$	$1{,}285 \cdot 10^{-23}$	$2{,}305 \cdot 10^{-19}$	$2{,}584 \cdot 10^{-16}$	$8{,}608 \cdot 10^{-11}$
$\frac{\sqrt{K_{p\,\text{Nernst}}}}{K_{1\,\text{stat}}}$	1,244	1,163	1,117	1,087	1,070	1,054
						Zweite H_2O-Dissoziation:
$K_{2\,\text{stat}}$	$2{,}526 \cdot 10^{-43}$	$7{,}236 \cdot 10^{-32}$	$5{,}750 \cdot 10^{-25}$	$2{,}375 \cdot 10^{-20}$	$4{,}812 \cdot 10^{-17}$	$4{,}582 \cdot 10^{-11}$
	$4{,}715 \cdot 10^{-44}$	$2{,}055 \cdot 10^{-32}$	$2{,}100 \cdot 10^{-25}$	$1{,}026 \cdot 10^{-20}$	$2{,}344 \cdot 10^{-17}$	$2{,}770 \cdot 10^{-11}$
	$8{,}800 \cdot 10^{-45}$	$5{,}836 \cdot 10^{-33}$	$7{,}674 \cdot 10^{-26}$	$4{,}433 \cdot 10^{-21}$	$1{,}142 \cdot 10^{-17}$	$1{,}674 \cdot 10^{-11}$
	$1{,}643 \cdot 10^{-45}$	$1{,}657 \cdot 10^{-33}$	$2{,}803 \cdot 10^{-26}$	$1{,}915 \cdot 10^{-21}$	$5{,}560 \cdot 10^{-18}$	$1{,}012 \cdot 10^{-11}$
	$3{,}067 \cdot 10^{-46}$	$4{,}707 \cdot 10^{-34}$	$1{,}024 \cdot 10^{-26}$	$8{,}274 \cdot 10^{-22}$	$2{,}708 \cdot 10^{-18}$	$6{,}114 \cdot 10^{-12}$

der Gleichgewichtskonstanten der ersten H_2O-Dissoziation. Und es war vielleicht eine gute Vorsehung, die ihn davor bewahrte, den Verbrennungsvorgang in der Bombe so zu zergliedern, wie es L. FLAMM und H. MACHE getan haben. Denn dann wäre die Explosionsmethode vielleicht gar nicht geboren worden. Allerdings bleibt damit unserer und späteren Generationen die Aufgabe, nun diese Schwierigkeiten Stück für Stück aus dem Wege zu räumen. Hier ist eine vordringliche Aufgabe die Bestimmung der zweiten H_2O-Dissoziationskonstante, für welche zwar die in Glei-

Tabelle 3. Dissoziierender H_2O-Dampf bei 1 Atm und verschiedenen Temperaturen.

$$K_1 = \frac{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}}; \quad K_2 = \frac{p_{OH} \cdot \sqrt{p_{H_2}}}{p_{H_2O}}; \quad K_3 = \frac{p_H}{\sqrt{p_{H_2}}}; \quad K_4 = \frac{p_O}{\sqrt{p_{O_2}}}.$$

$$n_H = 2p_{H_2O} + 2p_{H_2} + p_{OH} + p_H; \quad n_O = p_{H_2O} + 2p_{O_2} + p_{OH} + p_O; \quad \varkappa_{ges} = 1 - \frac{2p_{H_2O}}{n_H} = \frac{2p_{H_2} + p_{OH} + p_H}{n_H}.$$

$T°$abs.	2200	2400	2600	2800	3000	3200	Bemerkung
K_1	0,00118	0,00373	0,0098	0,0228	0,0476	0,0903	
K_2	0,00147	0,00532	0,0156	0,0398	0,0910	0,179	$\Delta E_0^{(2)} = 64$ kcal
	0,00180		0,0183		0,0995	0,199	$\Delta E_0^{(2)} = 63$ kcal
K_3	0,00592	0,0167	0,0400	0,0849	0,163	0,291	
K_4	0,00285	0,0092	0,0244	0,0570	0,118	0,222	
p_{H_2O}	0,9674	0,9252	0,8533	0,7413	0,5907	0,4246	$\Delta E_0^{(2)} = 64$ kcal
	0,96498		0,8452		0,58208	0,4134	$\Delta E_0^{(2)} = 63$ kcal
p_{O_2}	0,0052	0,01045	0,0185	0,02853	0,0391	0,0481	
	0,0050		0,0173		0,0373	0,0453	
p_{H_2}	0,01583	0,03375	0,06147	0,1000	0,1422	0,1748	
	0,01599		0,06364		0,14325	0,1753	
p_{OH}	0,0113	0,02679	0,05368	0,09328	0,1426	0,1818	
	0,01373		0,06126		0,15302	0,1966	
p_O	0,0002	0,00094	0,00332	0,00963	0,02333	0,0487	
	0,0002		0,00319		0,0226	0,04726	
p_H	0,00075	0,00307	0,00992	0,02685	0,06146	0,1217	
	0,00075		0,0101		0,0619	0,1218	
$P = \sum_i p_i$	1,00068	1,00020	1,00019	0,99959	0,99939	0,9997	
	1,00065		1,00069		1,00015	0,99966	
n_O	0,9893	0,97383	0,9473	0,90127	0,83483	0,7513	
	0,98891		0,94425				
n_H	1,97851	1,94776	1,89314	1,80273	1,66986	1,5023	
	1,97642		1,88904		1,66558	1,4958	
$\varkappa_{ges}$	0,0221	0,0500	0,0985	0,17758	0,29252	0,43473	
	0,0235		0,10515		0,30105	0,44725	
$\varkappa_{Nernst}$	0,0143	0,0303	0,0553	0,0925	0,1428	0,2059	(ber.)

konstanten für die H_2O-Dissoziation.

$$K_{2\,stat} = \frac{p_{OH}\sqrt{p_{H_2}}}{p_{H_2O}}.$$

1500	2000	2500	3000	3500	Bemerkung
$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$.					
$2{,}004 \cdot 10^{-6}$	$3{,}077 \cdot 10^{-4}$	$6{,}100 \cdot 10^{-3}$	$4{,}291 \cdot 10^{-2}$	$1{,}753 \cdot 10^{-1}$	experimentell
$1{,}866 \cdot 10^{-6}$	$2{,}848 \cdot 10^{-4}$	$5{,}883 \cdot 10^{-3}$	$4{,}449 \cdot 10^{-2}$	$1{,}896 \cdot 10^{-1}$	$\Delta E_0^{(1)} = 57{,}081$ kcal*
1,074	1,081	1,037	0,964	0,925	
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH$.					
$2{,}187 \cdot 10^{-6}$	$4{,}874 \cdot 10^{-4}$	$1{,}254 \cdot 10^{-2}$	$1{,}093 \cdot 10^{-1}$	$5{,}136 \cdot 10^{-1}$	$\Delta E_0^{(2)} = 62$ kcal*
$1{,}563 \cdot 10^{-6}$	$3{,}789 \cdot 10^{-4}$	$1{,}025 \cdot 10^{-2}$	$9{,}244 \cdot 10^{-2}$	$4{,}448 \cdot 10^{-1}$	$\Delta E_0^{(3)} = 63$ kcal*
$1{,}117 \cdot 10^{-6}$	$2{,}946 \cdot 10^{-4}$	$8{,}384 \cdot 10^{-3}$	$7{,}816 \cdot 10^{-2}$	$3{,}852 \cdot 10^{-1}$	$\Delta E_0^{(3)} = 64$ kcal*
$7{,}988 \cdot 10^{-7}$	$2{,}290 \cdot 10^{-4}$	$6{,}854 \cdot 10^{-3}$	$6{,}609 \cdot 10^{-2}$	$3{,}336 \cdot 10^{-1}$	$\Delta E_0^{(3)} = 65$ kcal*
$5{,}710 \cdot 10^{-7}$	$1{,}781 \cdot 10^{-4}$	$5{,}604 \cdot 10^{-3}$	$5{,}587 \cdot 10^{-2}$	$2{,}889 \cdot 10^{-1}$	$\Delta E_0^{(3)} = 66$ kcal*

chung (4) eingehenden PLANCKschen thermodynamischen Potentiale hinreichend bekannt sind, nicht aber die Dissoziationsenergie $\Delta E_0^{(2)}$ am absoluten Nullpunkt. Die aus der Literatur ableitbaren Werte schwanken zwischen *62* und *69,74* kcal, wobei die jüngsten Werte die höheren sind. Wir haben uns nun in der letzten Zeit etwas eingehender mit den bisherigen Arbeiten der $\Delta E_0^{(2)}$-Bestimmung beschäftigt und sind dabei zu der Überzeugung gekommen, daß vielfach falsch ausgewertet wurde. Zum Teil kann man diese Fehler nachträglich richtigstellen. Dabei gelang es uns durch Neuauswertung der Versuche von O. RIECHEMEIER, H. SENFTLEBEN, H. PASTORFF [8] eine untere Grenze $\Delta E_0^{(2)} > (63{,}4 \pm 1)$ kcal abzuleiten, durch Auswertung der bisher unbeachtet gebliebenen H_2O_2-Photodissoziation nach R. S. SHARMA [9] (verbunden mit der H_2O_2-Zersetzung nach G. L. MATHESON und O. MAASS [10]) sowie der H_2O- und H_2O_2-Verdampfungswärme [11] dagegen einen oberen Grenzwert $\Delta E_0^{(2)} < (64{,}5 \pm 0{,}9)$ kcal. Zwischen diesen Grenzen liegt ferner der alte Wert von K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT mit 64,0 kcal und der durch Berichtigung der Arbeit von L. AVRAMENKO und V. KONDRATJEW [12] von uns neu berechnete Wert von etwa 64,4 kcal. Außerhalb des von uns für wahrscheinlich gehaltenen Gebietes zwischen $(63{,}4 \pm 1)$ und $(64{,}5 \pm 0{,}9)$ kcal liegen zur Zeit

a) die mit der Explosionsmethode gefundenen Werte 62 kcal [13] und 63 kcal [14], wo aber (wie schon oben hervorgehoben wurde) beide Male unzureichend ausgewertet wurde,

b) die Werte 69,7 bzw. 56,9 kcal, die sich aus den wenigen von TANAKA und KOANA [15] beobachteten Schwingungsquanten des OH im $^2\Pi$- bzw. $^2\Sigma$-Zustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit ergeben. Ohne Grund werden bisher die 69,7 kcal bevorzugt,

c) eine Auswertung der Versuche von O. RIECHEMEIER, H. SENFTLEBEN, H. PASTORFF durch E. WICKE [16], die sicher irrig ist,

d) der aus den Versuchen von R. J. DWYER [17] ableitbare Wert 66,01 kcal*, wobei allerdings von diesen Versuchen bisher nur eine kurze Notiz von $^1/_4$ Druckseite veröffentlicht ist, so daß Einzelheiten der Meßmethode und des Auswertungsverfahrens nicht ersichtlich sind.

Ein endgültiger Wert für die Wärmetönung der zweiten Wasserdampfdissoziation wird sich natürlich erst durch eine sorgfältige Neubestimmung gewinnen lassen. Dabei dürfte unter den von NERNST ausgebildeten Methoden nur die Explosionsmethode, (verbunden mit einem entsprechend verfeinerten Auswertungsverfahren) in Frage kommen, obwohl sie sicher nicht die empfindlichste ist und von den optischen Methoden (Linienabsorption nach L. AVRAMENKO und V. KONDRATJEW, Gesamtabsorption nach K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT, H_2O_2-Dissoziation nach R. S. SHARMA) an Genauigkeit wahrscheinlich übertroffen wird. Die Methode der halbdurchlässigen Wand, die sich nach den schönen Versuchen von H. v. WARTENBERG vielleicht zu einer Präzisionsmethode hätte ausgestalten lassen, ist leider für die Bestimmung der zweiten Wasserdampfdissoziation nicht geeignet; denn diese Methode mißt nur den H_2-Partialdruck, und dieser hängt nach Tabelle 3 von der Dissoziationsenergie $\Delta E_0^{(2)}$ praktisch nicht ab.

Wie stark sich eine Unsicherheit in der Dissoziationswärme auf die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten auswirkt, übersieht man am einfachsten an dem unteren Teil der Tabelle 2, wo mit verschiedenen $\Delta E_0^{(2)}$-Werten gerechnet wurde. Soll eine Gleichgewichtskonstante bei 1000° abs auf 1% genau bestimmt werden[1]), so darf übrigens nach Gleichung (4) der Fehler $\delta \Delta E_0^{(2)}$ in $\Delta E_0^{(2)}$ nur

$$\delta \Delta E_0^{(2)} = RT \frac{\delta K}{K} = 1{,}986 \cdot 1000 \cdot 0{,}01 \text{ cal} \approx 0{,}02 \text{ kcal} \quad (6)$$

betragen, und eine entsprechende Genauigkeit ist

[1]) Die Technik interessiert sich bei Ausbeuteberechnungen durchaus für so genaue Daten!

auch von den statistisch berechenbaren ($E_0 - G^*$)-Werten zu fordern. Es ist also keineswegs eine Spitzfindigkeit, wenn man die Definition der benutzten Kalorien mit angibt (vgl. Fußnote 2 auf S. 311), und ebenso wird es jetzt verständlich, daß man bei komplizierten Molekülen die Gleichgewichtskonstante wohl nie mit der hier zuletzt verlangten Genauigkeit wird berechnen können; denn Einflüsse wie Anharmonizität der Schwingungen, Kopplung zwischen Rotation und Schwingung, gehemmte Drehbarkeit um eine Bindung usw. bringen schon Unsicherheiten der obigen Größenordnung mit sich. Als um so wertvoller werden wir aber dann auch die experimentelle Leistung NERNSTS einschätzen, der uns die Möglichkeiten der Gleichgewichtsmessung in umfassender Weise aufgezeigt hat.

Literatur.

1. W. NERNST, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., S. 775. Stuttgart 1926. — 2. K. F. BONHOEFFER u. H. REICHARDT, Z. physik. Chem. A **139**, 75—97 (1928). — 3. W. SIEGEL, Z. physik. Chem. **87**, 641—668 (1914). — 4. B. HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. London A **77**, 387—413 (1906). — 5. L. FLAMM u. H. MACHE, Wien. Ber. **126**, 2a, 9—44 (1917). — H. MACHE, Die Physik der Verbrennungserscheinungen, S. 54ff., Leipzig 1918. — 6. G. DAMKÖHLER, Z. Elektrochem. **48**, 62—82, 116—131 (1942). — 7. B. LEWIS u. G. v. ELBE, J. chem. Physic. **2**, 291—293, 665—668 (1934). — 8. O. RIECHEMEIER, H. SENFTLEBEN u. H. PASTORFF, Ann. Physik **19**, 202—217 (1934). — 9. R. S. SHARMA, Proc. Acad. Sci. U. P. Agrd. India **4**, 51—58 (1934/35). — 10. G. L. MATHESON u. O. MAASS, J. amer. chem. Soc. **51**, 674—687 (1929). — 11. O. MAASS u. P. G. HIEBERT, J. amer. chem. Soc. **46**, 2693—2700 (1924). — 12. L. AVRAMENKO u. V. KONDRATJEW, Acta physicochim. (Moskva) **7**, 567 (1937). — 13. K. WOHL u. M. MAGAT, Z. physik. Chem. B **19**, 117—138 (1932). — 14. B. LEWIS u. G. v. ELBE, J. chem. Physic. **3**, 63—71 (1935). — 15. TUTOMU TANAKA u. ZYUM KOANA, Proc. phys. math. Soc. Japan **16**, 365—400 (1934). — 16. E. WICKE, Erg. exakt. Naturwiss. **20**, 1—88 (1942). — 17. R. J. DWYER, Physic. Rev. (2) **59**, 928 (1941).

Rückblicke auf die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Molwärme der Gase.

Von A. EUCKEN.

Einleitung.

Erst durch die Aufstellung seines Wärmesatzes im Jahre 1906 (I) wurde W. NERNST dazu veranlaßt, sich eingehender mit der Molwärme der Gase zu beschäftigen. Obgleich nämlich dieser Wärmesatz zunächst nur eine theoretische Ermittelung der Reaktionsarbeit bei Umsetzungen zwischen kondensierten Stoffen zum Ziele hatte, ermöglicht er durch Heranziehung des Verdampfungsgleichgewichtes der einzelnen Komponenten auch eine Absolutberechnung von Gasgleichgewichten, vorausgesetzt, daß die Molwärmen im gasförmigen Zustand innerhalb eines größeren Temperaturgebietes bekannt sind (Näheres im Artikel SCHOTTKY). Zwar lagen damals schon (zum Teil bereits seit längerer Zeit) grundlegende Arbeiten über die Theorie der Molwärme der Gase wie auch ausgezeichnete Experimentaluntersuchungen vor, von denen vor allem diejenigen REGNAULTS hervorgehoben zu werden verdienen; aber die Theorie erwies sich als unvollständig, und der überwiegende Teil der experimentellen Arbeiten hatte nur Ergebnisse innerhalb kleiner Temperaturgebiete geliefert. Es fehlte daher noch ein allgemeiner Überblick über den gesamten Temperaturverlauf.

I. Theoretisches.

Die Theorie der Molwärme der Gase war in den ersten Jahren nach der Jahrhundertwende noch nicht über den *Standpunkt der klassischen Vorstellungen* hinausgekommen, deren wesentliches Ergebnis in der Aufstellung des Gesetzes von der gleichmäßigen Verteilung der mittleren kinetischen Molekularenergie bestand. Aus ihm folgt unmittelbar für den Beitrag eines einzelnen Freiheitsgrades[1]) zur Molwärme $C_f = R/2$ (R = allgemeine Gaskonstante); sah man nun die Gaspartikeln als starrelastische Gebilde an, so mußte für die Zahl der Freiheitsgrade mit den Werten 3, 5 und 6 gerechnet werden, die für die Molwärme C_v (bei konstantem Volumen) die konstanten Werte $3/2\,R$ (2,98 cal), $5/2\,R$ (4,97 cal), $6/2\,R$ (5,96 cal) liefern, je nachdem man den Molekeln die Gestalt einer Kugel, eines Rotationsellipsoids oder eines beliebig (unregelmäßig) geformten Körpers zuschreibt. Zwar wurden diese Werte bei einer Reihe von Gasen durch die etwa in der Gegend der Zimmertemperatur erhaltenen experimentellen Ergebnisse bestätigt; häufig, namentlich bei größeren (mehratomigen) Molekeln, hatte man aber mehr oder weniger erhebliche Überschreitungen dieser Werte gefunden, die stets mit zunehmender Temperatur anwuchsen. Um dies zu erklären, war die klassische Theorie gezwungen, in solchen Fällen die Voraussetzung der Starrheit preiszugeben und eine gegenseitige Verschiebbarkeit der Atome anzunehmen. In der Tat gelangt man auf diese Weise zu einer Vermehrung der Zahl der Freiheitsgrade, da jetzt nicht nur die Lage der Molekeln im Raum, sondern auch ihre Gestalt als veränderlich angesehen wird; dabei läßt sich leicht zeigen, daß die für die Molwärme maßgebende thermische Energie der neu hinzutretenden Freiheitsgrade in innermolekularen Schwingungen enthalten sein muß. Solange aber an dem Energieverteilungsgesetz festgehalten wird, ergeben sich wiederum nur *temperaturkonstante* Werte der Molwärme, die allerdings wesentlich größer sind als bei Annahme starrer Molekeln (jedem Schwingungsfreiheitsgrad ist ein Anteil der Molwärme vom Betrage $C_v = 1{,}986$ cal unter

[1]) Näheres über den Begriff „Freiheitsgrad" in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie (z. B. A. EUCKEN, Grundriß der physikalischen Chemie, 5. Aufl., S. 155. Leipzig 1942).

der Voraussetzung harmonischer Schwingungen zuzuschreiben). Die klassische Theorie versagte somit vollständig gegenüber der Tatsache eines stetigen Temperaturanstiegs der Molwärme und war gezwungen, zu deren Erklärung ihre Zuflucht zu einer wenig plausiblen Hilfshypothese zu nehmen: Die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes der Schwingungsfreiheitsgrade sei in der Regel zeitlich stark verzögert, und zwar bei tiefer Temperaur mehr als bei hoher, so daß die Messungen innerhalb normaler Versuchszeiten um so mehr unter dem vollen von der Theorie geforderten Betrage der Molwärme bleiben, je niedriger die Versuchstemperatur ist. (Vgl. hierzu L. BOLTZMANN, Gastheorie II, S. 131.)

NERNST erkannte als einer der ersten, daß diese Schwierigkeit durchaus grundsätzlicher Art war und daß sie nur mit radikalen Mitteln, und zwar durch Heranziehung der bereits 1900 von PLANCK entwickelten *Energiequantentheorie* überwunden werden konnte. Allerdings standen bei ihm wegen des Wärmesatzes zunächst die Festkörper im Vordergrund des Interesses; hier war sogar die Diskrepanz zwischen den Versuchsergebnissen und der klassischen Theorie noch auffallender, da die Atomwärme C_v nach den Aussagen der letzteren im wesentlichen zu dem DULONG-PETITschen Gesetz ($C_v \simeq 6/2\,R = 5{,}96$ cal) führt, während sie bei den bis zu extrem tiefen Temperaturen ausgedehnten Messungen auf den Wert Null absinkt. Nachdem aber die Frage der Atomwärme der festen Körper im wesentlichen geklärt war (Näheres im Artikel CLUSIUS), lag es nahe, die erhaltenen Ergebnisse zunächst auf *den von den innermolekularen Schwingungen herrührenden Anteil der Molwärme der Gase* zu übertragen, da ja die Wärmebewegung der Partikeln des Festkörpers ausschließlich aus einer Schwingungsbewegung besteht. Gewisse Komplikationen bei der Berechnung der Atomwärme des Festkörpers geraten hier sogar in Fortfall, da die einzelne innermolekulare Schwingung als praktisch monochromatisch angesehen werden kann, so daß es möglich ist, unmittelbar die bereits von PLANCK für die Energie eines harmonischen Oszillators angegebene Formel zu übernehmen, deren Differentiation sofort einen Ausdruck für den betr. Anteil der Molwärme liefert. NERNST tat diesen Schritt 1911 (VII); verfolgte aber dann das Problem selbst nicht weiter (vgl. hierzu auch XII), da er anscheinend in diesem Fall eine prinzipielle Lösung für ausreichend hielt. Tatsächlich war es aber noch nicht endgültig gelöst.

Zunächst bestand die Aufgabe, zu prüfen, ob mittels der PLANCKschen Formel in den einfachsten Fällen (bei Vorhandensein nur eines oder nur weniger Schwingungsfreiheitsgrade) wirklich eine Absolutberechnung der Schwingungswärme C_v gelingt. Als Parameter tritt in der betreffenden Formel eine sog. charakteristische Temperatur Θ_v auf, die aufs engste mit der Eigenfrequenz der betreffenden Schwingung ν_0 zufolge

$$\Theta_v = \frac{h\nu_0}{k} = 4{,}80 \cdot 10^{-11}\nu_0$$

zusammenhängt (h = PLANCKSCHES elementares Wirkungsquantum, k = BOLTZMANNsche Konstante). Es kam nun offenbar darauf an, festzustellen, ob man durch die PLANCKsche Formel bei Verwendung *der durch optische Messungen ermittelbaren Eigenfrequenzen* ν_0 bzw. Θ_v den gesamten Temperaturverlauf der Molwärme darstellen kann, soweit dieser nur durch C_v bedingt ist. Den ersten diesbezüglichen Versuch unternahm N. BJERRUM (IX); ein endgültiges Ergebnis konnte aber damals noch nicht erzielt werden, vor allem weil die Angaben über die Eigenfrequenzen noch zu lückenhaft waren; auch fehlte es noch an wirklichen Präzisionsmessungen der wahren Molwärmen innerhalb größerer Temperaturbereiche (zur Verfügung standen nur mittlere Molwärmen zwischen Zimmertemperatur und hohen Temperaturen). Am ehesten wäre eine Prüfung der PLANCKschen Formel beim H_2O-Dampf möglich gewesen, da für diesen die Molwärmen im Rahmen einer Serie von Arbeiten von KNOBLAUCH und Mitarbeitern (1) sehr exakt bestimmt waren und auch die Eigenfrequenzen (auf Grund von Ultrarotmessungen) schon seit längerem bekannt waren. Tatsächlich wurde aber diese Prüfung, die zu einer ausgezeichneten Bestätigung der Formel führte, erst sehr viel später durchgeführt (2), da den Vertretern der technischen Wärmelehre die Anwendbarkeit der Formeln der Quantenlehre auf die Molwärme der Gase fast zwei Jahrzehnte hindurch nicht bekannt war, während im Kreise der Physikochemiker die (in erster Linie zur Gewinnung wärmetechnischer Diagramme ausgeführten) Messungen KNOBLAUCHS unbeachtet blieben. Hinsichtlich der Ermittlung der Eigenfrequenzen wurde nun zu Beginn der zwanziger Jahre ein wesentlicher Fortschritt durch die damalige Entwicklung der Bandenspektroskopie erzielt, durch die es möglich wurde, auch bei unpolaren Gasen (z. B. N_2, O_2 usw.) Angaben für die ν_0-Werte zu erhalten, die keine Absorption im ultraroten Gebiet zeigen. Aber gerade bei diesen Gasen stellte sich nun heraus, daß die damals vorliegenden Messungsergebnisse der Molwärmen nicht mit der PLANCKschen Formel in Übereinstimmung zu bringen waren (Näheres in der Monographie 2). Da diese Diskrepanz vom Standpunkt der Theorie nicht zu erklären war, blieb nichts übrig, als erneut möglichst sorgfältige Messungen des Temperaturverlaufes der Molwärmen geeigneter unpolarer Gase auszuführen. Dies geschah zunächst am Cl_2 (3), wo sich die PLANCKsche Formel sofort ausgezeichnet bestätigte. Weiterhin wurden Versuche mit O_2 und N_2 ausgeführt (4) (5), bei denen weniger Wert auf die Erreichung extrem hoher Temperaturen gelegt wurde als auf die Erzielung einer möglichst hohen Meßgenauigkeit. Das Ergebnis bestand in der überraschenden Feststellung, daß sämtliche früheren Messungen — obgleich bei ihnen recht verschiedenartige Methoden benutzt wurden — wesentlich zu niedrige Molwärmen ergeben hatten, während die neuen Untersuchungen zu einer vollständigen Übereinstimmung der Meßdaten mit den Angaben der PLANCKschen Formel (unter Verwendung der bandenspektroskopisch ermittelten ν_0-Werte) führten, soweit die Anharmonizität der Schwingungen zu vernachlässigen ist (vgl. hierzu Fig. 1).

Hiermit war aber das Gesamtproblem noch nicht erledigt; vielmehr bedurfte es noch besonderer Untersuchungen, um Klarheit darüber zu schaffen, wie sich die Verhältnisse bei größeren (mehratomigen) Molekeln gestalten, bei denen eine ganze Anzahl von Schwingungen auftritt. Es handelt sich zunächst um ein rein mechanisches Problem, um die Frage, welche stationären Schwingungszustände sich bei einer An-

regung durch Stöße u. dgl. in einem System von Massenpunkten ausbilden, die direkt oder indirekt durch irgendwelche elastischen (HOOKEschen) Kräfte miteinander verkettet sind. Die spezielle Lösung ist zwar von der jeweiligen Art dieser Verkettung und der Größe der Kräfte abhängig; ganz allgemein ergibt sich aber, daß nicht jeder einzelne Massenpunkt für sich schwingt, sondern daß sich im ganzen System bestimmte „*Normalschwingungen*" ausbilden, derart, daß (im Prinzip) an *jeder einzelnen Schwingung* sämtliche Massenpunkte mit größerer oder geringerer Intensität teilnehmen; zu der gesamten *Schwingungsbewegung eines einzelnen Massenpunktes* gelangt man somit durch eine Superposition seiner von den verschiedenen Normalschwingungen herrührenden Bewegungsanteile. Zwar war das Problem bereits den Vertretern der

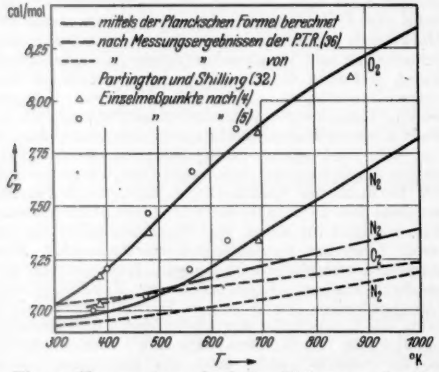


Fig. 1. Temperaturverlauf der Molwärme des O_2 und N_2 zwischen 300 und 1000° K.

klassischen Mechanik bekannt und war von diesen prinzipiell wie auch für eine Anzahl Einzelfälle längst gelöst worden[1]); doch fand es lange Zeit nur eine geringe Beachtung und wurde erst durch die vorliegende molekularphysikalische Aufgabestellung neu belebt; im Hinblick auf die Berechnung der Schwingungswärmen der Gase geschah dies erstmalig durch N. BJERRUM (6). Die Anwendung der PLANCKschen Formel hat nun in der Weise zu erfolgen, daß die Freiheitsgrade nicht den einzelnen Atomen, sondern den einzelnen Normalschwingungen zugeordnet werden, deren jede ja eine bestimmte Frequenz besitzt; dabei muß selbstverständlich die Gesamtzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der vorhandenen Atome gleich der Gesamtzahl der Normalschwingungen sein. Die vollständige Durchrechnung ist bei komplizierteren Molekeln keineswegs einfach (vgl. hierzu etwa 7, 8 u. a.), zumal von vorneherein die elastischen Kraftkonstanten nicht als bekannt vorausgesetzt werden können, sondern nur eine Anzahl Eigenfrequenzen, die teils durch Absorptionsmessungen im Ultrarotspektrum, teils aus dem Raman-Spektrum zu ermitteln sind. In der Regel geht man wie folgt vor: Aus der auf Grund der chemischen Strukturformel als bekannt angesehenen Atomanordnung ergeben sich zunächst die Symmetrieeigenschaften der Molekel; aus ihnen läßt sich ohne speziellere Annahmen das Vorhandensein bestimmter Typen von Normalschwingungen herleiten, von denen von vorneherein ausgesagt werden kann, ob sie im Ultrarotspektrum, im Raman-Sepktrum, in beiden oder in keinem von beiden nachweisbar sein werden und (was für die Berechnung der Molwärmen von besonderer Bedeutung ist) welche von den Schwingungen einfach und welche von ihnen mehrfach zu rechnen sind, welche also einem und welche mehreren Freiheitsgraden entsprechen. Hiernach versucht man den gesamten optischen Befund (soweit er nicht von Differenz- oder Summationsschwingungen herrührt) zu ordnen und die gemessenen Frequenzen bestimmten Normalschwingungen zuzuordnen, wobei es in der Regel möglich ist, von vorneherein deren ungefähre Größe roh abzuschätzen. Gelingt dies nicht, so muß das Molekülmodell und dessen Symmetrie abgeändert werden.

Ist aber das angestrebte Ziel erreicht, so ist nicht nur der Weg für eine unmittelbare Anwendung der PLANCKschen Formel frei, sondern man hat gleichzeitig auch wertvolle Angaben über die Symmetrie und damit auch über die Struktur der betreffenden Molekel gewonnen; gegebenenfalls kann man sogar die obenerwähnten HOOKEschen Kraftkonstanten berechnen; doch ist in den meisten Fällen die Zahl der Normalschwingungen (und daher der Bestimmungsgleichungen) kleiner als die Zahl der Unbekannten[1]). Ernsten Schwierigkeiten begegnet man indessen vor allem bei hochsymmetrisch gebauten Molekeln (z. B. Benzol), bei denen sich nicht sämtliche Normalschwingungen optisch bestimmen lassen. Eine vollständige und eindeutige Berechnung der gesamten Schwingungswärme ist hier nicht mehr durchführbar; man kann zwar versuchen, die Größe der unbekannten Normalschwingungen abzuschätzen; doch fehlt dann dem Endergebnis die sonst erreichbare Sicherheit[2]), so daß man in derartigen Fällen exakte Messungen der Molwärme nicht entbehren kann.

Kurz erwähnt sei noch, daß es bei hohen Temperaturen nicht mehr statthaft ist, die Normalschwingungen als streng harmonisch anzusehen; infolgedessen ist auch hier die PLANCKsche Formel nicht mehr ohne weiteres anwendbar, und es wird im Prinzip eine wesentlich umständlichere Berechnung der Molwärme erforderlich (11). In der Regel genügt allerdings eine angenäherte Berechnung, indem man zu der von der PLANCKschen Formel gelieferten Schwingungswärme noch *ein durch die Anharmonizität bedingtes Korrektionsglied* hinzufügt, dessen Ermittelung durch eine von GORDON und BARNES angegebene Tabelle (12)

[1]) Als erster beschäftigte sich DANIEL BERNOUILLI (1759) mit ihm; eine ausführlichere Darstellung findet sich bei LAGRANGE in dessen gesammelten Werken (1762—1765).

[1]) In manchen Fällen kann die erforderliche Zahl von Bestimmungsgleichungen durch Heranziehung der optisch ermittelten Normalschwingungen von Molekeln erreicht werden, bei denen einzelne Atome (z. B. H.-Atome) durch *Isotope* (z. B. D-Atome) ersetzt sind [vgl. hierzu (9)].

[2]) Ein Beispiel hierfür bieten die zur Zeit vorliegenden Angaben über die Gesamtheit der Normalschwingungen des Benzols; vgl. hierzu M. ROLLA (10); daselbst weitere Literaturhinweise.

sehr erleichtert wird. Die Korrektion ist bei größeren und schwereren Molekeln (wie CCl_4 u. dgl.) bereits bei mäßig hohen Temperaturen nicht ganz unerheblich (etwa von der Größenordnung 1 cal/mol) (13). Allerdings fehlen häufig noch die für diese Berechnung erforderlichen Anharmonizitätskonstanten (vor allem bei größeren Molekeln), so daß man vorläufig meist noch auf rohe Abschätzungen angewiesen ist.

Indessen ist man gegenwärtig nur noch in seltenen Fällen dazu gezwungen, die Berechnung des Temperaturverlaufes der Molwärme bei hohen Temperaturen selbst durchzuführen, da in der Literatur für fast sämtliche Gase, deren Normalschwinungen bekannt sind, entsprechende Tabellen vorliegen. Gemeinsam mit K. WOHL veröffentlichte NERNST bereits 1929 eine derartige (heute allerdings als zum Teil etwas überholt anzusehende) Tabelle (XX), die vor allen Angaben über die Molwärmen technisch wichtiger Gase enthält. Neuere und vollständigere Angaben finden sich in der Monographie E. JUSTIS (14), in den Sammelreferaten ZEISES (15) über das Thema „Spektralphysik und Thermodynamik" sowie in der in Vorbereitung begriffenen 6. Auflage des LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellenwerkes.

Besonderes Interesse brachte NERNST von vornherein der Frage entgegen, ob — ebenso wie die Schwingungsenergie — auch die *Rotationsenergie der Molekeln* einen Quenteneffekt zeigt, was sich durch einen Abfall der sog. Rotationswärme C_R bei tiefen Temperaturen unter die klassischen Werte R bzw. $3/2\,R$ zu erkennen geben müßte[1]). Die Frage wurde von NERNST (1911) von vornherein unbedingt bejaht (VII); obgleich es damals noch nicht möglich war, eine diesbezügliche quantitative Theorie zu entwickeln, war er doch davon überzeugt, daß am ehesten beim Wasserstoff (wegen seines kleinen Trägheitsmomentes) ein solcher Abfall experimentell nachweisbar sein müsse. Die ersten Anzeichen für das Vorhandensein eines solchen ergaben sich aus Messungen der Wärmeleitfähigkeit (λ) und der Viskosität η des H_2 bei tiefen Temperaturen (X), die miteinander durch die gaskinetische Formel $\lambda = \text{const}\,\eta\,c_v$ verknüpft sind. Durch unmittelbare Messungen der Molwärme des H_2 konnte bald darauf deren Rotationsabfall bei tiefen Temperaturen genau festgelegt werden (XI); durch spätere Veröffentlichungen (16, 17, 18) wurden die erhaltenen Ergebnisse in vollem Umfange bestätigt.

Die nunmehr von den verschiedensten Seiten unternommenen Versuche, den erhaltenen Kurvenverlauf auf Grund einer theoretischen Rechnung quantitativ richtig wiederzugeben, scheiterte indessen lange Zeit hindurch vollständig [nähere Angaben in der Monographie (2)]. Erst als man auf Grund einiger aus der neueren Quantenmechanik gezogenen Schlußfolgerungen (19) darauf aufmerksam geworden war, daß zwei H_2-Modifikationen (Ortho- und Parawasserstoff) existieren müssen, und zwar eine solche mit parallelen und eine mit antiparallelen Kernspins der Atome, die sich unter normalen Bedingungen nicht ineinander umwandeln und die sich in bezug auf die Rotationswärme recht verschiedenartig verhalten, wurde von DENNISON (20) in vollem Umfange die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Versuche und denen der theoretischen Berechnung hergestellt. Weitere Fortschritte wurden auf diesem Gebiet erreicht, als BONHOEFFER und HARTECK (21) zeigten, daß man durch Adsorption von normalem Wasserstoff an Holzkohle bei tiefen Temperaturen eine der beiden Modifikationen (Parawasserstoff) praktisch rein herstellen kann [vgl. hierzu auch (22)] und als dann auch deren Molwärme innerhalb eines größeren Temperaturgebietes gemessen wurde (23), wobei sich die theoretisch berechnete Kurve vollständig bestätigte. Nach der Entdeckung des schweren Wasserstoffes ergab sich weiterhin noch die Aufgabe, die Molwärme des HD, bei welchem nur eine Modifikation auftritt, und des D_2, der normalerweise auch aus zwei Modifikationen besteht, zu untersuchen (24); auch hier ergab sich eine vollständige Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Theorie und denen des Experimentes.

Bei anderen (schwereren) Gasen ist der Rotationsabfall der Molwärme experimentell nicht mehr erfaßbar, da er dort erst im Gebiete sehr tiefer Temperaturen merklich wird, wo der allzu geringe Dampfdruck die Ausführung entsprechender Messungen verhindert[1]). Dagegen konnte eine *innermolekulare Rotationsbewegung*, die vor allem bei aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen eine Rolle spielt (einfachstes Beispiel C_2H_6), sowohl experimentell (25, 26, 27, 28) wie auch theoretisch (29) etwas eingehender untersucht werden. Da sich diese innere Rotation durch keine sonstigen (z. B. optischen) Effekte bemerkbar macht, stellt die Molwärme (und die aus dieser unmittelbar ableitbaren thermodynamischen Größen, wie z. B. die Entropie) den einzigen experimentellen Zugang zu dieser Bewegungsform der Molekeln dar. Während es zunächst den Anschein hatte, als ob entsprechend älteren Vorstellungen der organischen Chemie die einzelnen CH_2 bzw. CH_3-Radikale einer paraffinischen Kette praktisch frei gegeneinander drehbar seien, gelangte man später zu dem Ergebnis, daß der gegenseitigen Drehung eine nicht unerhebliche Hemmung entgegensteht; d. h. um eine Drehung zu erzwingen, bedarf es der Überwindung einer Potentialschwelle, die beim C_2H_6 etwa 3000 cal/mol beträgt. Indessen wäre es irrtümlich, diese Zahl im Sinne einer praktischen Aufhebung der Drehbarkeit irgendwelcher Radikale um eine einfache C—C-Bindung aufzufassen; wie sich leicht zeigen läßt, genügen die thermischen Stöße bei Zimmertemperatur bereits, um sehr häufig (etwa 10^6—10^7 mal in der Sekunde) eine Verdrehung aus der einen stabilen Lage in eine benachbarte zu bewirken, so daß an die Isolierung stereoisomerer Formen substituierter Äthane od. dgl. nach wie vor nicht zu denken ist.

[1]) Bei hohen Temperaturen ist gegebenenfalls noch ein (auch vom Standpunkt der klassischen Theorie verständlicher) Effekt zu berücksichtigen, der darauf beruht, daß die Molekel infolge einer auf ihre Atome ausgeübten Zentrifugalkraft etwas gedehnt wird, wodurch sie potentielle Energie in sich aufnimmt. In erster Näherung führt dieser Effekt zu einem positiven, der absoluten Temperatur proportionalen Korrektionsglied der Molwärme. Nähere diesbezügliche Angaben bei E. B. WILSON, J. chem. Phys. 4, 528 (1936).

[1]) Allenfalls käme noch das Methan für eine solche Messung in Frage, die mit Hilfe der auf S. 320 erwähnten Wärmeleitfähigkeitsmethode bei etwa 40° K auszuführen wäre.

II. Experimentelles.

Als im NERNSTschen Institut (etwa im Jahre 1907) unmittelbare Messungen der Molwärme der Gase in Angriff genommen wurden, lag es selbstverständlich nahe, an die Erfahrungen früherer Experimentatoren anzuknüpfen. Indessen war die überwiegende Mehrzahl der bis dahin benutzten Meßmethoden aus irgendeinem Grunde unbefriedigend, so daß NERNST sich veranlaßt sah, diese — abgesehen von einer Ausnahme — entweder in geeigneter Weise abzuändern oder völlig neue Verfahren auszuprobieren.

Praktisch unverändert wurde lediglich die KUNDTsche *Methode*, und zwar in der von BEHN und GEIGER (30) vorgeschlagenen Form übernommen, die auf einer Relativmessung *der Schallgeschwindigkeit* durch Bestimmung der durch Staubfiguren sichtbar gemachten Wellenlängen beruht. Zwar sind solche Messungen (wenigstens bei Zimmertemperatur) mit relativ einfachen Hilfsmitteln ausführbar; doch bereitet ihre exakte Auswertung Schwierigkeiten, vor allem weil ein Einfluß der begrenzenden Gefäßwände nur schwer mit ausreichender Sicherheit zu eliminieren ist. Recht unvorteilhaft ist übrigens auch bei dieser Methode, daß bei der Umrechnung der eigentlichen Wellenlängenmessungen auf die Molwärme C_v oder C_p eine starke Vergrößerung des prozentualen Fehlers eintritt. Es gewinnt den Anschein, als ob auch NERNST mit den von seinen Schülern KEUTEL (VI) und THIBAUT (VIII) bei Verwendung dieser Methode erhaltenen Ergebnissen nicht restlos zufriedengestellt war; es kam wohl hinzu, daß eine Anwendung der Methode bei tiefen und hohen Temperaturen umständliche apparative Maßnahmen erfordert hätte. Infolgedessen wurde von ihm auf den an sich (z. B. durch Anwendung erhöhter Drucke) möglichen Ausbau dieser Methode verzichtet. Daß dieser Entschluß berechtigt war, zeigt die einfache Tatsache, daß PARTINGTON und SCHILLING (32) bei einer späteren Verwendung der (zum Teil etwas modifizierten) Schallgeschwindigkeitsmethode im Gebiete hoher Temperaturen trotz aller Bemühungen zu recht fehlerhaften Ergebnissen für die Molwärmen gelangten (vgl. hierzu Fig. 1).

Eine gewisse Verwandtschaft mit der Schallgeschwindigkeitsmethode haben diejenigen Verfahren (CLEMENT und DESORMES, MANOEVRIER, LUMMER und PRINGSHEIM), bei denen sich das Verhältnis C_p/C_v bzw. unmittelbar C_p oder C_v aus Effekten ergibt, die bei einer *einmaligen adiabatischen Expansion* oder Kompression *des Versuchsgases* auftreten. Wie die spätere Entwicklung zeigt (17, 31, 3, 25, 28 u. a.), hat sich gerade die LUMMER-PRINGSHEIMsche Methode, bei der die durch eine Expansion bewirkte Abkühlung unmittelbar mittels eines feinen Widerstandsdrahtes gemessen wird, als besonders vorteilhaft erwiesen, da es durch einige Abänderungen gegenüber der ursprünglichen Ausführungsform möglich geworden ist, mit ihr bei Atmosphärendruck Präzisionsmessungen von tiefen Temperaturen bis zu etwa 200° aufwärts auszuführen; will man die Methode bei noch höheren Temperaturen verwenden, so muß man allerdings bei erhöhten Drucken arbeiten, wodurch die Apparatur sehr viel umfangreicher wird (4). Auch NERNST war bereits auf diese Methode aufmerksam geworden und hatte J. R. PARTINGTON veranlaßt, mit ihr einige Messungen auszuführen (XIV). Allerdings lehnte sich dessen Apparatur noch eng an die von LUMMER und PRINGSHEIM angegebene an, die ein Meßgefäß von etwa 90 l Inhalt benutzten; wie sich aber später zeigte, kommt man mit einem solchen von 2 l Inhalt aus, wenn man die Temperaturänderungen bei der Expansion registrieren läßt; andernfalls käme eine Anwendung der Methode nur in der Nähe der Zimmertemperatur in Frage.

In gewisser Hinsicht als eine Umkehrung der LUMMER-PRINGSHEIMschen Methode läßt sich ein von NERNST angegebenes Meßverfahren auffassen, das von seinem Schüler VOLLER (II) ausgearbeitet wurde. Während bei LUMMER und PRINGSHEIM das Gas durch Expansion Arbeit leistet und die hierdurch bewirkte Temperaturerhöhung durch die Widerstandsänderung eines Drahtes thermometrisch verfolgt wird, führen NERNST und VOLLER dem Gase bei konstantem Volumen durch einen in dessen Mitte angebrachten feinen Heizdraht elektrische Energie zu und beobachten die hierdurch verursachte Druckzunahme mit Hilfe eines sehr empfindlichen Dosenmanometers, dessen Ausschläge registriert werden; da sich aus der Druckzunahme sofort die mittlere Temperaturzunahme ΔT des Gases infolge der Heizung Q ergibt, erhält man die Wärmekapazität bzw. die Molwärme C_v unmittelbar durch das Verhältnis $Q/\Delta T$. Die Durchkonstruktion der Apparatur und die Ausführung der Messungen stieß freilich auf allerhand unvorhergesehene Schwierigkeiten; trotzdem konnten bei Zimmertemperatur mit CO_2, Cl_2 und NH_3 einige Relativmessungen (gegenüber Luft) ausgeführt werden, die (vom heutigen Standpunkt beurteilt) zu erstaunlich guten Werten für C_v führten. Im NERNSTschen Institut wurden die Arbeiten mit dieser Methode später von GIACOMINI (XIX) fortgesetzt, der eine vollkommen aus Metall hergestellte, auch für Messungen bei tiefen Temperaturen geeignete Differentialapparatur benutzte. Die mit dieser erhaltenen Ergebnisse sind aber nur teilweise befriedigend; zuweilen, vor allem bei der Messung von Dämpfen (z. B. NH_3), traten größere (bisher ungeklärte) Störungen auf, die zu erheblichen Fehlern Anlaß gaben.

Weiterhin wurde die Methode von TRAUTZ und Mitarbeitern (32) benutzt. Das Bestreben ging dahin, diese so auszubauen, daß sie Messungen höchster Präzision liefert. Tatsächlich wurde aber die angestrebte Meßgenauigkeit (Fehler $< 1\,‰$) trotz der Berücksichtigung zahlreicher Korrektionen nicht erreicht; da sich die Methode in der von TRAUTZ angegebenen Form wegen der Verwendung von Meßgefäßen von etwa 30 l Inhalt überdies nur zu Messungen

in unmittelbarer Nähe der Zimmertemperatur eignet, wurde sie später nicht mehr benutzt.

Relativ bequem ließen sich dagegen — allerdings unter Beschränkung auf das Temperaturgebiet unterhalb 0° C und auf *schwer kondensierbare Gase* (vor allem Wasserstoff und seine Isotopen) — recht genaue Messungen der Molwärmen mittels der *Methode der elektrischen Heizung in einer Form* ausführen, *die sich für die Bestimmung der Molwärmen fester Körper* ausgezeichnet *bewährt hatte*. Die Methode gelangt hier in der Weise zur Ausführung, daß das Meßgas bei hohem Druck (50—100 Atm) in ein dünnwandiges Stahlgefäß eingeschlossen wird; die Wärmekapazität des letzteren wird einmal im gefüllten, sodann im ungefüllten Zustand ermittelt; die Differenz ergibt dann nach Division durch die Molzahl unmittelbar die Molwärme C_v des Gases. Zwar wurde nun die Wärmekapazität des Gefäßes durch die Gasfüllung nur um 15—25° erhöht; da aber die Wärmekapazitätsmessungen auf 1‰ genau ausführbar waren (Mittelwert mehrerer Beobachtungen), konnte doch eine Genauigkeit der Molwärme des Gases von etwa ½% erreicht werden. Mittels dieses Verfahrens wurden im NERNSTschen Institut, wie erwähnt, der Temperaturabfall der Rotationswärme des H_2 erstmalig ermittelt (X); anschließend wurde es auch zur Bestimmung der Molwärmen von hochkomprimiertem Helium und stark komprimiertem (flüssigem und gasförmigem) Wasserstoff zwischen etwa 17 und 40° K benutzt (XVI).

Später fand das Verfahren wieder Verwendung zur Verfolgung der oben erwähnten Umwandlung der Wasserstoffmodifikationen (22), zur Messung der Molwärme des Parawasserstoffs (23), des Deuteriums (D_2) und des Isowasserstoffs (HD) (24).

Um dem Bedürfnis nach einer (damals noch nicht existierenden) Methode zur *Bestimmung der wahren* (differentialen) *Molwärme von Gasen und Dämpfen bei mäßig hohen Temperaturen* (bis etwa 600° C) Rechnung zu tragen, entschloß sich NERNST zu der Neukonstruktion einer nahezu vollkommen aus Metall hergestellten Apparatur (V), die wie folgt arbeitet: Das Gas durchströmt zunächst einen sog. „Vorwärmer", anschließend ein kleines „Kalorimeter", die sich beide innerhalb eines elektrisch geheizten (oben und unten verschlossenen) Metallzylinders befinden. Das Kalorimeter nimmt ohne Gasströmung nahezu die Temperatur seiner Umgebung an, der Vorwärmer wird aber durch ein nach außen führendes Silberrohr um etwa 50° kälter gehalten. Läßt man nun Gas strömen, so kühlt sich offenbar auch das Kalorimeter ab, und zwar um so mehr, je rascher das Gas strömt und je größer dessen Wärmekapazität pro Volumeneinheit (d. h. die Molwärme C_p) ist. Gemessen wird somit im wesentlichen nur (mittels eines Thermoelementes) die Temperaturverminderung des Kalorimeters im stationären Strömungszustand, während die Temperaturdifferenz: Vorwärmer-Kalorimeter möglichst konstant gehalten wird. Durch Relativmessungen (gegenüber Luft oder Wasserdampf) gelingt es, eine Anzahl Fehlerquellen zu beseitigen oder wenigstens in ihren Wirkungen stark einzuschränken. NERNST selbst bestimmte mit dieser Apparatur (allerdings bei einer Temperaturdifferenz von nahezu 200° zwischen Kalorimeter und Vorwärmer) nur einige (etwas zu niedrig liegende) Punkte der Temperaturkurve der Molwärme des NH_3. Anschließend benutzte THIBAUT (VIII) den Apparat nach Anbringung einiger unwesentlicher Verbesserungen zur Messung der Molwärme einiger Dämpfe; erreichte aber hierbei nur eine Mitteltemperatur von 350°. Vom heutigen Standpunkt beurteilt, sind die von ihm erhaltenen Ergebnisse im großen ganzen noch brauchbar, aber jedenfalls nicht sonderlich genau.

In der von NERNST angegebenen Form wurde die Methode später nicht mehr benutzt; doch beruht ein sehr elegantes, später von BLACKETT, HENRY und RIDEAL (34) angegebenes Verfahren auf einem ähnlichen Meßprinzip. An Stelle der Kombination: Vorwärmer-Kalorimeter tritt einfach ein dünnes Metallrohr, das sich wiederum innerhalb eines elektrischen Ofens befindet. Durch Wechselstrom wird das Rohr im mittleren Teil aufgeheizt, während die Rohrenden auf der Temperatur des Ofens gehalten werden. Läßt man nun durch das Rohr ein gut vorgewärmtes Gas strömen, so wird die ursprünglich symmetrische Temperaturverteilungskurve des Rohres deformiert, indem die Temperatur auf der Seite des eintretenden Gases erniedrigt, auf der Seite des austretenden erhöht wird. Wiederum ist die sich stationär einstellende Temperaturdifferenz zwischen zwei symmetrisch zur Rohrmitte befindlichen Punkten der pro Zeiteinheit hindurchgehenden Wärmekapazität des Gases (wenigstens in erster Näherung) direkt proportional. Die bisher mit der Methode gewonnenen Ergebnisse (5, 35, 13) sind so befriedigend, daß ihre weitere Verwendung, insbesondere zu Präzisionsbestimmungen der Molwärme von Dämpfen bei hohen Temperaturen, recht aussichtsvoll scheint.

Als sich NERNST mit den Molwärmen der Gase zu beschäftigen begann, waren unsere Kenntnisse über den Temperaturverlauf bei hohen Temperaturen noch ziemlich lückenhaft; beachtlich erschienen lediglich die Ergebnisse einiger mit großem Aufwand von der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Messungen (36), die mittels der REGNAULTschen Mischungsmethode ausgeführt wurden, und mittlere Molwärmen zwischen maximal 1400° und Zimmertemperatur bzw. 100° C geliefert hatten. Um zu noch höheren Temperaturen vorzudringen, blieb nichts übrig, als die zuerst von R. BUNSEN angegebene, aber bis dahin noch nicht befriedigend arbeitende „Explosionsmethode" zu verwenden und zu versuchen, diese so auszugestalten, daß zuverlässige Ergebnisse erwartet werden konnten. Die Methode beruht darauf, daß in einer verschlossenen Metallbombe von 10—30 l Inhalt ein explosibles Gasgemisch zur Entzündung gebracht und der hierbei maximal sich einstellende Druck gemessen wird, aus dem sich unmittelbar (mittels des Gasgesetzes) die Maximaltemperatur T_B nach der Verbrennung ergibt. Wenn C_{vB} bzw. C_{vi} die mitt-

lere Molwärme des Verbrennungsproduktes bzw. eines indifferenten zugesetzten Gases, Δn die umgesetzte Molzahl, W_v die Verbrennungswärme pro mol, T_0 die Anfangstemperatur, n_i die Molzahl des indifferenten Gases bedeuten, gilt auf Grund des ersten Hauptsatzes:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta n\, W_v = (\Delta n\, C_{vB} + n_i\, C_{vi})\,(T_B - T_0) \\ \text{oder} \qquad W_v = \left(C_{vB} + \dfrac{n_i}{\Delta n}\, C_{vi}\right)(T_B - T_0) \end{array}\right\} \quad (1)$$

Dabei ist zunächst angenommen, daß die Verbrennung vollständig erfolgt und daß keine Dissoziation des indifferenten Gases in Atome od. dgl. eintritt. Die Aufgabe, das Verfahren so zu gestalten, daß es zu Präzisionsmessungen brauchbar war, übertrug NERNST seinem Schüler M. PIER. Die Hauptschwierigkeit, an der die früheren Versuche gescheitert waren, bestand nun in der Konstruktion eines sich sehr rasch einstellenden, gleichzeitig aber völlig exakt anzeigenden Manometers zur Messung des Maximaldruckes. Die ersten diesbezüglichen Versuche, bei denen die Kompression eines Flüssigkeitsvolumens verfolgt wurde, waren noch nicht sonderlich erfolgreich (III). Ein entscheidener Fortschritt wurde aber erzielt, als PIER zur Verwendung einer einfachen gewellten Metallmembran überging, deren Durchbiegung mittels einer Spiegelvorrichtung stark vergrößert registriert werden konnte. Dem von PIER als explosibles Gas benutzten Knallgas wurde zuerst überschüssiger H_2O-Dampf (als indifferentes Gas) beigemischt, so daß $\overline{C_{vB}} = \overline{C_{vi}}$ zu setzen war; durch Variieren der zugesetzten H_2O-Menge konnte auf diese Weise ein Teil der Temperaturkurve der Molwärme des H_2O bestimmt werden. Anschließend wurden nun Versuche mit Argon als Zusatz ausgeführt; da diese in sehr befriedigender Weise den gaskinetischen Wert für dessen Molwärme ($C_v = 2{,}98$ cal) ergaben, schien nichts im Wege zu stehen, die Methode auch auf andere indifferente Gase (z. B. N_2) anzuwenden (IV). Als sich nun weiterhin herausstellte, daß die für diese erhaltenen Molwärmen mit denen, wenn auch für tiefere Temperaturen, von der Reichsanstalt (36) erhaltenen gut übereinstimmten, gewann es den Anschein, als ob das angestrebte Ziel in vollem Umfang erreicht sei[1]). Trotzdem entstanden später Zweifel, ob die PIERschen Versuche wegen etwa eingetretener Wärmeverluste vor Erreichung der Maximaltemperatur nicht einer Korrektion bedurft hätten. Von PIER selbst war diese Frage entschieden verneint worden; als dann BJERRUM (XIII) und anschließend SIEGEL (XV) die Explosionsversuche fortsetzten, gelangte der eine zu einer unbedingten Bejahung, der andere wieder im wesentlichen zu einer Verneinung[2]).

[1]) Wie hoch NERNST selbst diesen Erfolg einschätzte, ergibt sich daraus, daß er in seiner temperamentvollen Art allen Mitgliedern seines Instituts erklärte: „Dr. PIER ist unser deutscher REGNAULT!"

[2]) In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit stellte PFRIEM (37) Berechnungen an, aus denen hervorgeht, daß die Wärmeverluste während der Ausbreitung einer Explosion in einer verschlossenen Bombe sehr viel größer sein müssen als unter gleichen Bedingungen in einem ruhenden Gas.

WOHL und VAN ELBE (38) glauben, diese Unstimmigkeit dadurch deuten zu können, daß PIER mit feuchtem, BJERRUM aber mit trockenem Knallgas gearbeitet hatte und daß die Anwesenheit des H_2O während der Ausbreitung der Explosion die durch Strahlung bedingten Wärmeverluste der innen befindlichen bereits erhitzten Gaspartien durch Adsorption verhindere. Eine der letzten Arbeiten mit der Explosionsmethode wurde von WOHL und MAGAT (39) ausgeführt; die Auswertung erfolgte mit aller Sorgfalt unter Berücksichtigung sämtlicher in Frage kommender Korrektionen für die Unvollständigkeit der Verbrennung, die Dissoziation der zugesetzten Gase in die Atome usw. Die für die Molwärme des Zusatzgases erhaltenen Ergebnisse konnten nun bereits unmittelbar den mittels der PLANCKschen Formel berechneten gegenübergestellt werden. Im Durchschnitt ist die Übereinstimmung befriedigend; in einer Reihe von Fällen ergaben sich aber teils positive, teils negative Abweichungen von der Größenordnung einiger Prozente, deren Deutung nicht in überzeugender Weise gelungen ist [vgl. hierzu auch (40)]. Aus diesem Grunde, vor allem aber weil jetzt die Molwärmen der bis zu etwa 2500° beständigen Gase auf Grund der theoretischen Berechnungen als hinreichend genau bekannt vorausgesetzt werden können, besteht gegenwärtig kaum noch Bedürfnis nach einer Anwendung der Explosionsmethode, es sei denn, daß man andere Ziele als eine Bestimmung der Molwärmen von Gasen mit ihr verfolgt.

In neuerer Zeit hat eine Methode zur Bestimmung der Molwärmen der Gase eine gewisse Bedeutung erlangt, die auf der *Messung der Wärmeabgabe* (ΔQ) *eines erhitzten Drahtes in einem sehr verdünnten Gase* beruht. Für diese gilt (pro Sekunde und Oberflächeneinheit):

$$\left.\begin{array}{l} \Delta Q = \dfrac{1}{4}\,{}^1N\overline{w}\left(C_v + \dfrac{R}{2}\right)(T_D - T_w) \\ = \dfrac{p}{\sqrt{2\,aMRT}}\left(C_v + \dfrac{R}{2}\right)(T_D - T_w) \end{array}\right\} \quad (2)$$

wobei ${}^1N$ die Zahl der Molekeln pro ccm, $\overline{w}$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit, $T_D - T_w$ die (leicht durch Messung des Drahtwiderstandes zu ermittelnde) Temperaturerhöhung des Drahtes gegenüber der Gefäßwand, p den Gasdruck bedeutet. Indessen gilt diese Formel nur unter der Voraussetzung, daß die den Draht verlassenden Gasmolekeln vollständig dessen Temperatur annehmen; andernfalls tritt noch ein Faktor $\bar{\alpha}$, der mittlere *Akkommodationskoeffizient*, hinzu, der ein Maß für die Vollkommenheit des Wärmeausgleichs zwischen dem Gas und der Wand darstellt; für diesen gilt:

$$\bar{\alpha} = \frac{T_{gas} - T_w}{T_D - T_w}\,. \quad (3)$$

Die Methode wurde am NERNSTschen Institut erstmalig von E. SCHREINER (XVII) ausprobiert[1]).

[1]) Die Anregung hierzu geht auf den Verfasser dieses Artikels zurück, der damals Abteilungsvorsteher im NERNSTschen Institut war.

Die Ergebnisse waren aber zunächst nicht sonderlich befriedigend.

Eine der wesentlichsten Schwierigkeiten bestand darin, daß bei geringen Gasdrucken die Wärmeableitung durch die Drahtenden bereits erheblich ins Gewicht fällt und daß infolgedessen die Temperaturverteilung längs des Drahtes sich merklich ändert, wenn man bei verschiedenen Gasdrucken und mit verschiedenen Gasen arbeitet. Diese Schwierigkeit wird im Prinzip dadurch überwunden, daß man sich auf *Relativmessungen* beschränkt und dafür Sorge trägt, daß sich jedesmal die gleiche Temperaturdifferenz $T_D - T_w$ einstellt, indem man die Molekelzahl ${}^1N$ bzw. den Druck passend variiert. Eine weitere Schwierigkeit für eine exakte Bestimmung der Molwärme brachte der Akkommodationskoeffizient mit sich; in einer Reihe von Fällen war es zwar möglich, die Wahl des Vergleichsgases so zu treffen, daß keine merklichen Unterschiede zwischen den Akkommodationskoeffizienten auftraten (z. B. bei der Messung der Molwärmen des C_3H_6 durch Verwendung von C_2H_4 als Vergleichsgas). Doch läßt sich auch eine von Gleichung (2) unabhängige Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten durchführen (41), die im wesentlichen auf einer Anwendung der Gleichung (3) beruht. Um die Molekelzahl ${}^1N$ bzw. den Gasdruck möglichst sicher angeben zu können, empfiehlt es sich im allgemeinen, kleine, genau angebbare Gasmengen mittels Pipetten in die zunächst völlig evakuierte Apparatur einzulassen. Allerdings darf in diesem Falle das Gas nicht in merklichem Umfange im Meßgefäß adsorbiert werden, was stets durch besondere Versuche zu kontrollieren ist; gegebenenfalls ist die Anbringung einer entsprechenden Korrektur nötig. Obgleich hiernach die Gewinnung zuverlässiger C_v-Werte mit Hilfe dieses Meßverfahrens nicht ganz einfach ist, wurde es in der letzten Zeit doch häufiger mit Erfolg benutzt (26, 27, 41, 42), da es die Molwärmen von Gasen und Dämpfen noch bis in das Gebiet tiefer Temperaturen hinein zu bestimmen gestattet, wo deren Dampfdrucke nur noch von der Größenordnung 10^{-3} Torr sind. Auch heutzutage sind derartige Messungen nicht zu entbehren, weil, wie erwähnt, bei größeren Molekeln eine vollständige theoretische Berechnung der Molwärme wegen der optischen Inaktivität einer Reihe von Normalschwingungen (einschließlich der inneren Rotationen) nicht möglich ist.

Schluß.

In den vorstehenden Ausführungen wurde der Versuch gemacht, zu zeigen, in welchem Umfange W. NERNST unser Wissen über die Molwärmen der Gase sowohl theoretisch wie experimentell vertieft und erweitert hat und in welcher Weise er die weitere Entwicklung bis zum heutigen Stande vorbereitete. Zweifellos war er unter seinen etwa gleichaltrigen Zeitgenossen derjenige, dem dieses Gebiet die weitaus größte Förderung verdankt. Und doch bildet die Beschäftigung mit der Molwärme der Gase nur einen recht kleinen Ausschnitt aus seiner gesamten umfassenden Forschungstätigkeit!

Literatur.

a) *Aus dem* NERNSTschen *Institut hervorgegangene Arbeiten:*

I. W. NERNST, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1906**, H. 1. — II. F. VOLLER, Berlin: Diss. 1908. — III. M. PIER, Z. physik. Chem. **62**, 265 (1908), **66**, 759 (1909). — IV. M. PIER, Z. Elektrochem. **15**; 596 (1909); **16**, 897 (1910). — V. W. NERNST, Z. Elektrochem. **16**, 96 (1910). — VI. F. KEUTEL, Berlin: Diss. 1910. — VII. W. NERNST, Z. Elektrochem. **17**, 265 (1911). — VIII. R. THIBAUT, Ann. Physik (4), **35**, 347 (1911). — IX. N. BJERRUM, Z. Elektrochem. **17**, 731 (1911). — X. A. EUCKEN, Physik. Z. **12**, 1101 (1911). — XI. A. EUCKEN, Berl. Akad. Ber. **1912**, 141. — XII. W. NERNST, Physik. Z. **13**, 1064 (1912). — XIII. N. BJERRUM, Z. physik. Chem. **79**, 513 (1912). — XIV. J. R. PARTINGTON, Physik. Z. **14**, 969 (1913). — XV. W. SIEGEL, Z. physik. Chem. **87**, 641 (1914). — XVI. A. EUCKEN, Berl. Akad. Ber. **1914**, 696. — XVII. E. SCHREINER, Arch. for Math. og Naturvidenskab **34**, Nr 9 (1916) — Z. physik. Chem. **112**, 1 (1924). — XVIII. K. WOHL, Z. Elektrochem. **30**, 36, 54 (1924) — Z. physik. Chem. **118**, 460 (1925). — XIX. F. A. GIACOMINI, Berlin: Diss. 1924 — Philosophic. Mag. (6) **50**, 146 (1925). — XX. W. NERNST u. K. WOHL, Z. techn. Phys. **10**, 608 (1929).

b) *Sonstige (vorwiegend neuere) Veröffentlichungen:*

1. O. KNOBLAUCH u. Mitarbeiter, Forschungsarbeiten Ing.-Wes. **1906**, H. 35/36; **1911**, H. 108/109; **1917**, H. 195 — Z. VDI. **66**, 418 (1922). — 2. A. EUCKEN, Energie und Wärmeinhalt. Bd. **8**, 1 des Handbuches der Experimentalphysik. Leipzig 1929. — 3. A. EUCKEN u. G. HOFFMANN, Z. physik. Chem. B **5**, 442 (1929). — 4. A. EUCKEN u. O. MÜCKE, Z. physik. Chem. B **18**, 117 (1932). — 5. P. S. H. HENRY, Proc. roy. Soc. Lond. A **133**, 492 (1931). — 6. N. BJERRUM, Verh. dtsch. phys. Ges. **16**, 797 (1914). — 7. A. EUCKEN u. F. SAUTER, Z. physik. Chem. B **26**, 463 (1934). — 8. J. B. HOWARD u. E. B. WILSON jr., J. chem. Phys. **2**, 630 (1934). — 9. C. MANNEBACH u. A. VERLEYSEN, Ann. Bruxelles **56**, 349 (1936). — Y. L. TSCHANG, Ann. Bruxelles **58**, 87 (1938). — 10. M. ROLLA, Boll. scient. Facc. Chim. ind. Bologna **5**, 65 (1941). — 11. W. F. GIAUQUE u. R. OVERSTREET, J. amer. chem. Soc. **54**, 1731 (1932). — 12. A. R. GORDON u. C. BARNES, J. chem. Phys. **1**, 297 (1933). — 13. A. EUCKEN u. B. SARSTEDT, Z. physik. Chem. B **50**, 143 (1941). — 14. E. JUSTI, Spez. Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase. Berlin 1938. — 15. H. ZEISE, Spektralphysik und Thermodynamik. Sammelreferate in Z. Elektrochem. **1933—1942**. — 16. K. SCHEEL u. W. HEUSE, Ann. Physik (4) **40**, 473 (1913). — 17. G. H. BRINKWORTH, Proc. roy. Soc. Lond. A **107**, 510 (1925). — 18. R. E. CORNISH u. E. D. EASTMAN, J. amer. chem. Soc. **50**, 627 (1928). — 19. F. HUND, Z. Physik **42**, 93 (1927). — 20. D. M. DENNISON, Proc. roy. Soc. Lond. A **115**, 483 (1927). — 21. K. F. BONHOEFFER u. P. HARTECK, Z. physik. Chem. B **4**, 113 (1929). — 22. A. EUCKEN u. K. HILLER, Z. physik. Chem. B **4**, 142 (1929). — 23. K. CLUSIUS u. K. HILLER, Z. physik. Chem. B **4**, 158 (1929). — 24. K. CLUSIUS u. E. BARTHOLOMÉ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. N. F. **1** 1, 15 (1934). — 25. A. EUCKEN u. A. PARTS, Z. physik. Chem. B **20**, 184 (1923). — 26. A. EUCKEN u. K. WEIGERT, Z. physik. Chem. B **23**, 276 (1933). — 27. W. HUNSMAN, Z. physik. Chem. B **39**, 23 (1938). — 28. G. B. KISTIAKOWSKI u. Mitarbeiter, J. chem. Phys. **6**, 18 (1938); **7**, 281, 289 (1939). — 29. E. TELLER u. K. WEIGERT, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgr. II **1933**, 218 — K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. B **40**, 357 **1938**). — E. B. WILSON jr., J. chem. Phys. **6**, 741 (1938). — 30. U. BEHN u. H. GEIGER, Verh. dtsch. phys. Ges. **9**, 657 (1907). — 31. A. EUCKEN u. K. v. LÜDE, Z. physik. Chem. B **5**, 403 (1929). — 32. J. R. PARTINGTON u.

W. G. SHILLING, The specific Heats of gases, S. 145f. London 1924. — 33. M. TRAUTZ u. Mitarbeiter, Ann. Physik (4) **67**, 463 (1922); **74**, 285 (1924); **83** (1927); **86**, 1 (1928). — 34. P. M. S. BLACKETT, P. S. H. HENRY u. E. K. RIDEAL, Proc. roy. Soc. Lond. (A) **126**, 319 (1930). — 35. T. OKAMURA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **22**, 519 (1939). — 36. L. HOLBORN u. L. AUSTIN, Berl. Akad. Ber. **1905**, 175. — L. HOLBORN u. F. HENNING, Ann. Physik (4) **18** (1905); **23**, 809 (1907). — 37. O. PFRIEM, Forsch. Ing.-Wes. A **13** (1942), 150. — 38. K. WOHL u. G. VAN ELBE, Z. physik. Chem. B **5**, 241 (1929). — 39. K. WOHL u. M. MAGAT, Z. physik. chem. B **19**, 117 (1932). — 40. B. LEWIS u. G. VAN ELBE, J. chem. Phys. **3**, 63 (1935). — 41. A. EUCKEN u. H. KROME, Z. physik. Chem. B **45**, 175 (1940). — 42. A. EUCKEN u. A. BERTRAM, Z. physik. Chem. B **31**, 361 (1936).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Orientierte Bildung von β-Silberjodid auf Silberbromid.

Bei Arbeiten[1]) über die chemische Bildung orientierter Anlaufschichten von Silberhalogeniden auf anderen solchen und auf Silber wurde beobachtet, daß auch das hexagonale β-Silberjodid sich auf regulärem Silberbromid in Jodidlösungen in orientierten Schichten bildet. Wegen der Verschiedenheit der Gittertypen war trotz der Ähnlichkeit der Ionenabstände (2,88 bzw. 2,81 Å) kein Ebenenpaar vorauszusehen, in dem beide Ionenpaare in wiederholbarer Paßlage aufeinanderfallen, ohne daß gleichzeitig Abstoßungslagen auftreten. Deshalb wurde die Natur dieser auffallenden genetischen Beziehung experimentell untersucht, indem nach besonderem Verfahren erhaltene zylindrische Einkristallstäbchen von Silberbromid mit stark verdünnten Lösungen von Kaliumjodid zur Reaktion gebracht und vorher und nachher Drehkristallaufnahmen mit Röntgenstrahlung gemacht wurden. In einem geeigneten von vielen Beispielen wurde die Orientierung des Grundkristalls von Silberbromid nach der Schichtlinienbeziehung festgestellt und als kristallographische Indices der Drehachse [uvw] = [3 8 12] erhalten. Für die Bestimmung der Lage der Drehachse zum aufgewachsenen Silberjodidgitter wurde ein Auswahlverfahren benutzt, das durch Kombination der gemessenen Schichtlinienabstände mit der bekannten Gitterkonstante die Zahl der möglichen Orientierungen stark einschränkt, und festgestellt, daß nebeneinander die beiden Orientierungen [uvw] = [021] und [uvw] = [130] auftreten. Ein Vergleich der berechneten Neigungswinkel der Netzebenen gegen die Drehachse in beiden Gittern ergibt, daß die Basisebene (110) des Silberjodids auf die Oktaederebene (111) des Bromids aufwächst, und zwar haben von den vier möglichen Lagen der letzteren zwei zur Orientierung beigetragen. Die Aufwachsebenen in beiden Gittern enthalten den vergleichbaren Ionenabstand überhaupt nicht, sondern sind beide von Ionen eines Vorzeichens in hexagonaler Anordnung besetzt. Da der Unterschied der absoluten Dimensionen 13% im Sinne einer Aufweitung beim Aufwachsen beträgt, muß neben der geometrischen Ähnlichkeit noch ein energetisch stabilisierendes Moment mitwirken. Dieses ist darin zu finden, daß die durch die (111)-Ebene halbierten Koordinationsoktaeder des Silberbromids in der Trennungsschicht durch Aufwachsen der Basisebene des Silberjodids entweder zu schiefwinkligen Oktaedern der AgBr-Koordination ($AgBr_3J_3$) oder zu schiefwinkligen Tetraedern der AgJ-Koordination ($AgBr_3J$) ergänzt werden, worauf dann reines Silberjodid weiterwachsen kann. Für diese Mischkoordination muß die erwähnte Ähnlichkeit der Ionenabstände, obgleich diese in der Aufwachsebene selbst nicht vorkommen, als begünstigendes Moment gewertet werden.

Für die benutzten Laue-Filme bin ich der Agfa, besonders Herrn Prof. J. EGGERT, zu Dank verpflichtet. Ausführliche Mitteilung soll in der „Physik. Z." erfolgen.

Piräus (Griechenland), Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", April 1943. GEORG-MARIA Schwab.

[1]) G.-M. SCHWAB, Z. physik. Chem. B **51**, 245 (1942) — Kolloid. Z. **101**, 204 (1942).

Über Legierungen als Katalysatoren.

Ausgangspunkt unserer Beschäftigung mit Legierungskatalysatoren war die Frage, ob bei der Entmischung einer festen Phase in zwei solche (Ausscheidung) ein katalytischer Effekt, etwa im Sinne heterogener Mischkatalysatoren, auftritt. Wir untersuchten eine Legierung von 9,7 At.% Silber in Aluminium, die nach dem Zustandsdiagramm oberhalb 490° die homogene δ-Phase mit Aluminiumgitter darstellt und darunter die hexagonale γ-Phase abscheidet. Wir überzeugten uns röntgenographisch, daß sowohl Ausscheidung wie Homogenisierung in dem Temperaturbereich um 490° herum rasch genug verlaufen. Die katalytische Untersuchung erfolgte mit der Spaltung des Äthanols in dynamischer Anordnung und zeigte, daß das Entmischungsintervall aufwärts und abwärts ohne Änderung von Aktivität oder Aktivierungswärme durchschritten wird. Die Aktivierungswärme an der Legierung beträgt 25—26 kcal, die an der gesondert hergestellten reinen γ-Phase 28 kcal. Die Methanolspaltung ergibt ähnliche Ergebnisse. Das Ausbleiben einer „katalytischen Aushärtung" ist daher schon durch diese Ähnlichkeit beider Phasen, die sich auch aus dem Gitterbau begründen läßt, verständlich. Ob darüber hinaus Kohleabscheidung oder das Vorliegen von Oxydschichten auf den Katalysatoren einen etwaigen Effekt verwischt haben können, wurde besonders geprüft; Versuche mit frisch geätzten Katalysatoren, die gleiche Resultate gaben, lassen dies wenig wahrscheinlich erscheinen. Doch können immerhin molekulare Oberflächenhäute im Sinne von STRANSKI und MAHL[1]) nicht ausgeschlossen werden. Aluminium selbst zeigt 25 kcal, Silber 20 kcal, setzt aber die Aktivierungswärme des Aluminiums, wie man sieht, in den Legierungen eher herauf als herab, entgegen der Mischungsregel.

Wir haben deshalb das Problem der Legierungskatalyse auf breiterer und allgemeinerer Grundlage in Angriff genommen und eine Apparatur entwickelt, die Aktivierungswärmen rasch und sicher zu bestimmen gestattet: Ameisensäuredampf wird über den auf stetig variierte Temperatur erhitzten Katalysator destilliert, und die Zerfallsgase (bei Metallen Wasserstoff und Kohlendioxyd) zeigen im Strömungsmesser direkt die Reaktionsgeschwindigkeit an. Wir untersuchten das System Kupfer-Silber und fanden für Silber 18 kcal, für Kupfer 24 kcal, für einen kupferreichen Mischkristall mit 5 At.% Silber ebenfalls 24 kcal und für einen silberreichen Mischkristall mit 7,5 At.% Kupfer 20,2 kcal. Da nun RIENÄCKER und DIETZ[2]) früher an diesem System eine Herabsetzung der Aktivierungswärme des Kupfers durch Silber im Mischkristall bis 17,3 kcal und eine solche des Silbers von 26 auf 22 kcal durch Kupfer im Mischkristall gefunden hatten, haben wir die Messungen auch mit RIENÄCKERS statischer Methode wiederholt, nachdem wir sie versuchstechnisch etwas verbessert hatten. Die Ergebnisse sind mit unseren dynamischen im wesentlichen gleich. Erfreulicherweise hatten unterdessen unveröffentlichte Messungen von RIENÄCKER und BADE[3]), die uns freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, unsere Befunde im wesentlichen bestätigt. Darüber hinaus wurde auch von beiden Seiten statisch das ältere hohe Maximum der Aktivierungswärme im Eutektikum nicht wiedergefunden. Damit ist über dieses System eine Klärung erzielt dahingehend, daß Silber die Aktivierungswärme des Kupfers kaum verändert, Kupfer die des Silbers schwach erhöht und das Eutektikum keine Anomalie gegenüber der Mischungsregel zeigt.

Ebenso fanden wir die Mischungsregel für ein Glied der kontinuierlichen Mischkristallreihe Kupfer-Nickel gültig. Hier ist nur zu bemerken, daß wir die von RIENÄCKER[4]) beobachtete starke Erniedrigung der Aktivierungswärme walzharten Nickels durch Ausglühen wenigstens an den von uns benutzten Proben von Reinnickel nicht wiederfinden

konnten, sondern bei jeder Vorbehandlung 25 kcal messen. Ebenso konnten wir weder für die Alkoholspaltungen noch für die Ameisensäure-Dehydrierung den HEDVALLschen[6]) magnetokatalytischen Effekt am Nickel beobachten.

Ausführliche Mitteilung soll demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Piräus (Griechenland), Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", im April 1943.

GEORG-MARIA SCHWAB. ELLY SCHWAB-AGALLIDIS.

[1]) H. MAHL, I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. B **52**, 257 (1942).
[2]) G. RIENÄCKER u. W. DIETZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **238**, 65 (1936).
[3]) G. RIENÄCKER u. BADE, Privatmitteilung.
[4]) G. RIENÄCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. **248**, 45 (1941).
[5]) J. A. HEDVALL, R. HEDIN u. O. PERSSON, Z. physik. Chem. B **27**, 196 (1934).

Linien gleicher Dicke im Elektronenmikroskop.

Im konvergenten Elektronenbündel, das auf einen Kristall konstanter Dicke gelenkt wird, erhält man ein reines Bild davon, wie der Elektronendurchtritt durch das Kristallgitter von der *Richtung* abhängt. Als Gegenspiel dazu kann die Beobachtung eines Kristalls im Elektronenmikroskop gelten: hier hält man eine vermöge der Enge der Apertur scharf definierte Richtung der Strahlen durch das ganze Bild fest; dafür mag nun die *Dicke* des Kristallkörpers von Punkt zu Punkt sich ändern, so daß man ein Bild vom Einfluß dieser Variabeln erhält.

In der Aufnahme erster Art, dem Richtungsdiagramm, zeichnen sich nahe den Reflexrichtungen regelmäßige Systeme von Streifen gleicher Neigung ab, die mit wachsender Dicke aus den von der Optik her gewohnten elementaren Gründen enger zusammenrücken. An den Reflexrichtungen selbst andererseits zeigt sich der Intensitätswechsel mit wachsender Dicke, der durch das Hin- und Herwandern der Energie zwischen der Einfalls- und der Reflexionsrichtung sich einstellen muß und von EWALD schon vor langen Jahren als „Pendellösung" vorausgesagt wurde. Er wird hier beobachtbar und verknüpft sich[1]) so mit dem Streifenbild, daß die der Reflexionsrichtung nächsten Streifen ihr nicht nur einfach näher kommen, sondern hineinrücken. Sie wandern schneller zur Mitte als die äußeren. Die Minima erreichen die Mitte jeweils bei den Dicken, bei denen die Energie wieder einmal aus dem sekundären ganz in das primäre Bündel zurückgependelt ist.

Fig. 1 zeigt die Lage der Minima als Funktion der Dicke. Das m-te Minimum, das an einem Material der Dicke D neben einem der Gitterkonstanten d zugeordneten Reflex beobachtet wird, tritt nach der elementaren Interferenzbetrachtung, die richtungsunabhängige Wellenlänge vorausgesetzt, unter dem Winkel $\varepsilon_m = m\frac{d}{D}$ gegen die Reflexionsrichtung auf. Der Verlauf der Winkel ε_m mit der Dicke D wird also durch die gleichseitigen Hyperbeln dargestellt. Da man gewohnt ist, die Streifenfolge horizontal vor sich zu sehen, ist der Winkel horizontal, die Dicke vertikal gegeben. Das Streifenbild zieht sich gleichförmig zusammen. Beachtet man die in der Nähe der Reflexrichtung eintretende dynamische Wellenlängenänderung oder anomale Dispersion, so ergibt erste Näherung

$$\varepsilon_m = d\sqrt{\left(\frac{m}{D}\right)^2 - \frac{1}{D_0^2}},$$

worin die kritische Dicke $D_0 = \frac{4\pi^2}{v_{hkl}\lambda}$ (v_{hkl} der Fourier-Koeffizient des Reflexes). Der Verlauf jedes Minimums weicht jetzt bei kleinen Winkeln von den einfachen Hyperbeln nach innen ab und erreicht die Reflexionsrichtung beim m-fachen der kritischen Dicke D_0. Die so auf der Dickenachse bezeichneten Abschnitte stellen also die Minima der Intensitätsschwebung in der Reflexrichtung selbst dar.

Dieses vollständige Erscheinungsbild ist zu beachten bei der Diskussion abnormer Intensitäten kristalliner Stücke im Elektronenmikroskop. Der bereits vor Jahren beobachtete starke Intensitätswechsel bei Neigungsänderung um 10^{-3} wies bereits auf das Mitarbeiten der Streifen gleicher Neigung hin — ihr Winkelabstand ist von derselben Ordnung. Man

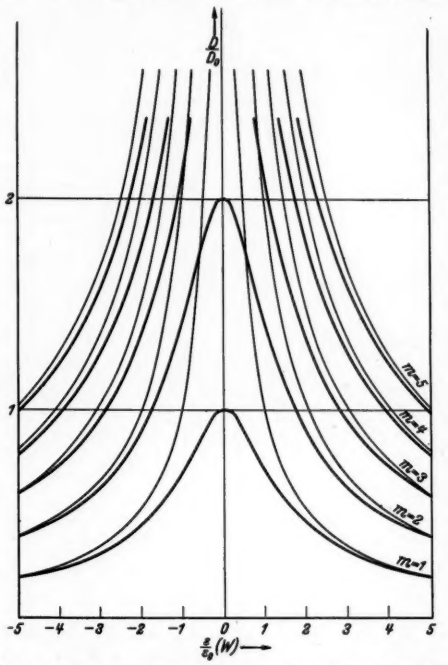


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den Dicken und den Winkeln, bei denen Intensitätsminima auftreten, kinematisch (—) und dynamisch (—). Koordinaten nach den dynamischen Größen normiert: D = Dicke, $D_0 = \frac{4\pi^2}{v \cdot \lambda}$, worin v der zugeordnete Fourierkoeffizient des Potentials, ε = Abweichung von der elementaren Reflexionsrichtung, $\varepsilon_v = \frac{d}{D_0}$, wo d = Gitterkonstante. m = Ordnung des Minimums.

a *b* *c*

Fig. 2. Periodischer Helligkeitswechsel mit der Dicke im Elektronenmikroskop. Aluminium, auf erwärmtes Al_2O_3 aufgedampft, mittlere Dicke = 500 Å. Das Metall hat sich zu kleinen Tropfen und gerundeten größeren Formen zusammengezogen, die nach Ausweis der Debye-Scherrer-Ringe (scharf, in Pünktchen aufgelöst) durchkristallisiert sind. Ausschnitte aus einer Aufnahme von G. HASS. *b* Wiederholung von *a* in hellerer Kopie, um die Höhenlinien der stärkeren Teile zu zeigen. Vergr. 44 000 fach.

sieht ihn bei Wechsel der Kristallstellung, besonders schön an Silberkristallen, wie sie sich außerordentlich leicht bei etwas dicker (einige Hundert Å) werdender Aufdampfschicht bilden (Hass), wo er mosaikartige kleine Verwerfungen um die Würfelkante anzeigt. Vor allem aber ist er eine dauernde Sorge beim Arbeiten mit dünnen Blättchen, da er schon bei einer Verbiegung um wenige Minuten auftritt. Neben diesem Neigungseffekt ist aber nach dem oben Angeführten auch ein periodischer Intensitätswechsel mit wachsender Dicke zu erwarten. Aluminium, das auf erwärmte Unterlage aufgedampft ist, kristallisiert, wie Hass eingehend studiert hat, innerlich durch, ohne sich äußerlich als Kristall auszuformen. An derartigen, knolligen oder nur unscharf einer ebenflächigen Gestalt sich annähernden Formen zeigen sich unter geeigneter Beleuchtung Höhenlinien. Die Erscheinung fiel mir zum erstenmal an einem der Diapositive auf, die Dr. Hass mir von Aufnahmen, die er als Gast des Siemensschen Laboratoriums für Elektronenmikroskopie aufgenommen hatte, für Vorträge im vorigen Sommer hatte herstellen lassen, und war so deutlich, daß sie bereits dort (Göttingen und Straßburg Juni 1942) gezeigt wurde. Fig. 2 zeigt Ausschnitte daraus, den einen, um die Umrisse der Metallkörner zu zeigen, auch in dunklerer Kopie.

Die hier soeben veröffentlichten MgO-Aufnahmen von Dr. Kinder (Naturwiss. 1943, 149) zeichnen sich durch die große Regelmäßigkeit der Körperform aus, so daß an ihnen die kritische Dicke des Intensitätswechsels sehr gut abgelesen werden kann. Sie findet sich am linken Bild seiner Mitteilung zu 400, am rechten zu 360 Å, mit einer Sicherheit von jeweils $\pm 10\,\%$. Um welchen Anteil der Erscheinung es sich handelt, könnte durch systematische Beobachtung bei wechselndem Winkel entschieden werden. Unmittelbar läßt sich an der schönen Aufnahme folgendes erläutern:

Die dynamischen Wirkungen legen (Fig. 1) den größten möglichen Streifenabstand fest. Er tritt für die Reflexionsrichtung selbst auf. Für die kritische Dicke D_0 (die halbe Schwebungstiefe) folgt aus der Definition die praktische Rechenformel

$$D_0 = \frac{150{,}4}{\lambda V},$$

worin V in Volt, D_0 und λ in Å.

Nach Lage der Würfel ist nun anzunehmen, daß es sich in der Kinderschen Aufnahme um den Reflex (220) handelt. Mit dem Fourierkoeffizienten $V_{220} = 5{,}7$ Volt, dessen Berechnung ich Frl. I. Ackermann verdanke, und dem zur Strahlspannung $U = 96$ kV, gehörenden $\lambda = 0{,}038$ Å ergibt sich $D_0 = 700$ Å.

Da die Streifen enger sind, liegen die Kristalle, wie schon aus der Schwankung der Streifenabstände zu vermuten, merklich geneigt gegen die Reflexionsstellung. Aus $\frac{D}{D_0} = \frac{400}{700} = 0{,}57$ greift man in der Figur $W = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1{,}4$ ab. Numerisch ergibt sich daraus mit $d = 1{,}485$ ein Winkel von $\varepsilon = 10'$. Anwendung des einfachen kinematischen Ausdrucks $\varepsilon_m = m\frac{d}{D}$ oder Abgreifen an den Hyperbeln ergibt $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1{,}8$ oder $\varepsilon = 13'$. Der dynamische Einfluß ist also bereits erheblich. Der Braggsche Winkel selbst ist hier nur $44'$.

Über die praktische Bedeutung für Elektronenmikroskopie ist zu sagen: Gegenüber der einfachen Vorstellung, nach der die Streuwirkung einfach mit der Dicke zunimmt, also dunklere Stellen als dicker zu gelten haben, ist nicht allein, wie schon öfter betont, damit zu rechnen, daß einzelne Kristallbereiche abnorm dunkel erscheinen, weil sie selektiv reflektieren, sondern auch damit, daß die Helligkeit vermöge der Interferenz- und dynamischen Effekte mit wachsender Dicke periodisch ab- und zunimmt. Es kann also ein dickeres Kristallstück heller erscheinen als ein dünneres gleicher Lage. Auffallend aufgehellte Bereiche in dickerem Material zeigen sich mehrfach in den erwähnten Silberaufnahmen, und, wie mir scheint, führen die Hassschen und Kinderschen Aufnahmen diesen periodischen Wechsel der Helligkeit mit der Dicke unmittelbar vor Augen.

Danzig, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, den 22. April 1943. W. Kossel.

[1]) W. Kossel u. G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **42**, 287 (1942).

Der Cytochrom c-Gehalt der Oberhefe während der Züchtung[1]).

Fink[2]) hat durch anaerobe Züchtung Hefen vom Atmungshefetyp (Cytochromtyp: a, bc, d) in Hefen vom Gärungshefetyp (Cytochromtyp: bc, d) überführen können. Durch eine Züchtung unter starkem Lüften haben Fink und Beerwald[3]) andererseits Bierhefe in Hefen vom Atmungshefetyp umwandeln können.

Bei der Fabrikation der Preßhefe nach dem Zulaufverfahren (Hefefabrik Rotebro, Schweden) folgen nacheinander fünf verschiedene Züchtungen (Z_1—Z_5), die sich hinsichtlich der Lüftung stark unterscheiden. Die Z_1-Züchtung verläuft unter völlig anaeroben Umständen. Bei der Z_2-Züchtung wird etwas gelüftet, und bei der Z_3-Züchtung wird die Luftmenge weiter erhöht. Bei den Z_4- und Z_5-Züchtungen schließlich ist die Lüftung sehr stark.

Die im Handspektroskop beobachtete relative Stärke der α-Banden der Cytochrome (15 % Hefesuspension; durchgast mit N_2) gestattet eine grobe Schätzung des Gehalts der verschiedenen Hefen an den drei Cytochromen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, variiert der Cytochromgehalt stark: Er ist am niedrigsten bei Z_1 und steigt stufenweise bis zu Z_5. In sämtlichen Stadien sind die Hefen hinsichtlich ihres Cytochromgehaltes vom Atmungshefetyp. Nicht einmal bei der völlig anaeroben Züchtung Z_1 tritt ein Gärungshefetyp in Erscheinung. Die Konzentration der drei Cytochromkomponenten variiert vielmehr im Verlaufe der gesamten Züchtung gleichförmig, d. h. das Verhältnis der Komponenten zueinander verbleibt praktisch genommen gleich.

Die Variation des Cytochrom c-Gehalts der Hefen der verschiedenen Züchtungsstadien wurde eingehender untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine Methodik zur Extraktion des Cytochrom c aus Hefe und zu seiner quantitativen Bestimmung ausgearbeitet:

30 g Hefe werden mittels Kohlesäureschnees gefroren, sodann aufgetaut, bei $+4°$ mit CCl_3COOH (Endkonzentration 15 %) behandelt, gewaschen, abzentrifugiert, bei $+4°$ mit NH_4OH (Endkonzentration 3 %) extrahiert und schließlich verschiedene Male bei $+4°$ mit 0,02-n NH_4OH gewaschen. Volumen des Extraktes etwa 26 ml.

Das p_H des Extraktes wird mit H_2SO_4 auf 7,2 eingestellt, der Extrakt gewogen und durch einen feinporigen Glasfiltertiegel gesaugt. 2—3 mg $Na_2S_2O_4$ werden hinzugegeben. Die Extinktion wird für eine Anzahl von Wellenlängen zwischen 490 und 580 mμ mittels des objektiven Spektralphotometers wie bei Borei[4]) (Monochromator, Photozelle, rotierender Sektor) bestimmt.

Die Extinktionskurve besteht aus einer gleichmäßig verlaufenden, bei höherem λ stark fallenden Grundabsorption, zu der sich die Cytochromabsorption hinzuaddiert. Mit Hilfe der Gesamtextinktionen bei den α- und β-Banden (549 und 520 mμ) des Cytochroms und auf Grund des Absorptionsminimums (530 mμ) zwischen diesen wird die Grundlinie der Cytochromabsorption konstruiert. Von dieser ausgehend, wird die eigentliche Extinktion der α-Bande des Cytochrom c graphisch ermittelt. Unter Bezugnahme auf die Extinktion von reinem Cytochrom c kann der Cyto-

Die Variation des Cytochrom c-Gehalts während der Fabrikation der Preßhefe.

Hefezüchtung	Züchtungsverhältnisse	Stärke der α-Banden im Handspektroskop			Cytochrom c-Gehalt (mg% des Trockengewichts). In Klammern: Variationsgebiet der Analysen
		Cytochrom			
		a	b	c	
Z_1	anaerob	—	—	(+)	6,2 (4,6— 7,7)
Z_2	(aerob)	(+)	(+)	+(+)	17,3 (15,8—18,0)
Z_3	aerob	(+)	(+)	++	21,1 (19,9—22,2)
Z_4	*aerob*	++	++	++(+)	26,2 (24,3—27,8)
Z_5	*aerob*	++	++	+++	24,1 (23,7—24,8)

chrom c-Gehalt des Extraktes und damit der Hefe berechnet werden. In Anbetracht des variierenden Wassergehalts der Hefe ist der Cytochrom c-Gehalt in mg Cytochrom/100 g Hefe (Trockengewicht) angegeben. Der Berechnung liegt ein Fe-Gehalt des Cytochrom c von 0,34 % zugrunde[5]).

Die Tabelle enthält die bei den Analysen erhaltenen Mittelwerte.

Das Vermögen der verschiedenen Hefen, zugesetztes Substrat (z. B. Glykose oder Laktat) zu veratmen oder zu vergären, ist außerordentlich verschieden. Die Gärung ist am meisten ausgeprägt bei Z_1 und Z_2[6]), während die Atmung bei diesen Hefen im Verhältnis zu Z_4 und Z_5 bedeutend vermindert ist. Die diesbezüglichen zahlenmäßigen Verhältnisse lassen vermuten, daß außer dem Cytochrom c auch andere Zwischenglieder der Atmungskette (Cytochromoxydase?) variieren.

Stockholm, Wenner-Gren-Institut für Experimentelle Biologie der Universität, den 26. April 1943.

H. Borei. A. Sjödén.

[1]) Ein vollständiger Bericht erscheint in Ark. Kemi (Stockh.).
[2]) H. Fink, Hoppe-Seylers Z. 210, 197 (1932).
[3]) H. Fink u. E. Beerwald, Biochem. Z. 258, 141 (1933).
[4]) H. Borei, Biochem. Z. 1943 (im Druck).
[5]) H. Theorell, Biochem. Z. 285, 207 (1936).
[6]) J. Runnström u. K. Brandt, Ark. Kemi (Stockh.) 15 A, Nr 6 (1941).

Ein Filter-Differenz-Verfahren zur Erzielung monochromatischer Röntgendiagramme.

Für die quantitative Untersuchung der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen, wie sie an Gas-, Flüssigkeits- und Kleinwinkeldiagrammen auftritt, ist die Anwendung monochromatischer Strahlung sehr wichtig. Die bisher üblichen Verfahren befriedigen nicht, weil sie mit einem zu großen Verlust an Intensität verbunden sind. Unter Benützung eines für Messung der Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung von Ross[1]) gegebenen Gedankens wurde ein Verfahren entwickelt, welches gestattet, weitgehend monochromatische Röntgenbilder zu erhalten, bei einer Verlängerung der Belichtungszeit um nur etwa 65 %.

Man bringt zwischen Präparat und Film 2 Filter, welche je eine Hälfte der Aufnahme abschatten. Die Filtersubstanzen sind so gewählt, daß die Absorptionskanten möglichst knapp rechts und links von der K_α-Linie liegen, wie Fig. 1 veranschaulicht. Bei Cu-Strahlung werden demgemäß Ni- und Co-Filter verwendet, bei Mo-Strahlung Zr- und Sr-Filter[2]). Durch ein geeignetes Dickenverhältnis kann erreicht werden, daß die Absorption, abgesehen vom Gebiet zwischen den beiden Kanten, für beide Filter gleich stark ist. Subtrahiert man nun das eine Halbdiagramm vom andern, so erhält man offenbar ein Diagramm, wie es von der K_α-Linie und ihrer allernächsten Umgebung [bei Cu der Bremsstrahlung von 1,49—1,60 Å, bei Mo von 0,69—0,77 Å[2])] hervorgerufen würde. Gibt man den Filtern eine solche Dicke, daß die maßgebliche Differenz zwischen den Intensitäten der K_α-Linien beider Diagramme ein Maximum darstellt (das ist der Fall für $6{,}84 \cdot 10^{-3}$ mm Ni- und $7{,}60 \cdot 10^{-3}$ mm Co-Schichtdicke bei Cu-Strahlung bzw. $2{,}93 \cdot 10^{-2}$ mm Zr und $8{,}56 \cdot 10^{-2}$ mm Sr bei Mo-Strahlung), so kommt man auf eine Schwächung von 35 % bei Cu- bzw. 39 % bei Mo-Strahlung.

Die technische Schwierigkeit besteht in der Herstellung von Filtern ausreichender Gleichmäßigkeit. Sie wurde gelöst durch Zumischen der betreffenden Metalloxyde (nur bei Strontium wurde das Carbonat verwendet) zu Bienenwachs, das dann zwischen zwei geschliffenen Steinsalzkristallen bei 50° zu einem gleichmäßig dünnen Plättchen ausgepreßt wird. Das Steinsalz wird nachher weggelöst. Die zusätzliche Absorption durch das Bienenwachs beträgt bei 0,2 mm dicken Folien etwa 11 % für Cu-Strahlung und ist für Mo-Strahlung vernachlässigbar gering. Die Gesamtverlängerung der Belichtungszeit beträgt dann in beiden Fällen gegenüber ungefilterten Aufnahmen, wie angegeben, etwa 65 %.

Fig. 2 zeigt die Photometerkurve einer in dieser Weise erhaltenen Aufnahme, Fig. 3 gibt die Umzeichnung auf Intensität und die monochromatische Differenzkurve wieder.

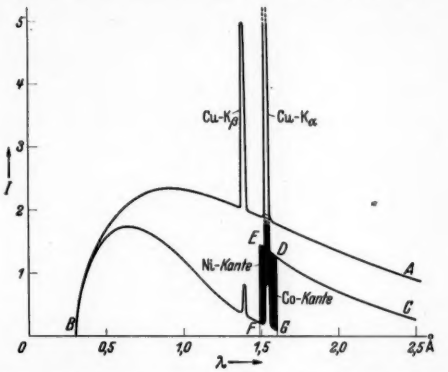


Fig. 1. Beim Durchgang des von einer Cu-Anode ausgehenden Spektrums AB durch eine $6{,}84 \cdot 10^{-3}$ mm dicke Ni-Folie ergibt sich die Intensitätsverteilung: $CDEFB$; bei einer $7{,}60 \cdot 10^{-3}$ mm dicken Co-Folie: $CDGFB$. Bei Subtraktion der beiden gefilterten Spektren fällt alles rechts von der Co-Kante und links von der Ni-Kante weg und bleibt nur der geschwärzte Bereich $DEFG$. Die Differenz der Intensitäten, welche die K_α-Linien nach den beiden Filterungen besitzen, beträgt 65 % der ungefilterten Linie (also Schwächung 35 %). (Die charakteristischen Linien sind in der Figur im Vergleich zu den Bremsstrahlspektren um ein Vielfaches überhöht zu denken.)

Fig. 2. Photometerkurve eines Röntgendiagramms von Benzol auf ebenem Film. Links mit Co, rechts mit Ni gefiltert.

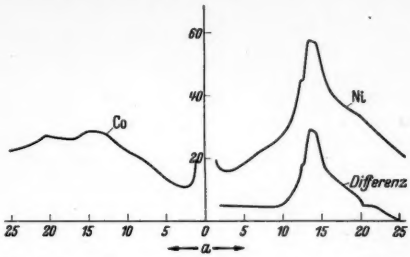


Fig. 3. Umzeichnung von Fig. 2 auf Intensität und Differenzbildung. Abstand: Objekt—Filmmitte = 91 mm, a = Abstand von der Filmmitte in mm.

Man kann die Filter natürlich auch in den Gang des Primärstrahles einlegen, muß aber dann für jedes Filter eine eigene Aufnahme herstellen.

Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, den 27. April 1943

O. KRATKY.

[1]) P. A. Ross, Journ. opt. Soc. Amer. 16, 433 (1928).
[2]) Noch etwas günstiger als Sr (Kante bei 0,77 Å) wäre Y (Kante bei 0,73 Å), das aber schwer zugänglich ist.

Bemerkung zu meiner Mitteilung über das Gravitationsgesetz in Heft 14/15.

Herr Prof. HECKMANN hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß 1. das Weltpostulat nicht nach ihm benannt werden möge und 2. der Schluß von der Entfernungsproportionalität der Fluchtbewegungen auf die gleiche Eigenschaft der Schwerebeschleunigung nicht zwingend ist. Dies ergibt sich, wenn man die von mir als konstant behandelte Größe a als zeitabhängig betrachtet; dabei würde allerdings bedauerlicherweise die Zurückführung des Weltpostulates auf die Metrik der Raumzeitmannigfaltigkeit verlorengehen.

Königsberg i. Pr., den 28. April 1943.

ERNST REICHENBÄCHER.

Aktivierung von Xenon durch Neutronen.

Gasförmiges Xenon, das weniger als 0,1 % Verunreinigung enthielt, wurde mit Neutronen verschiedener Energie bestrahlt. Die entstandenen aktiven Xenonisotope wurden mit Hilfe eines doppelwandigen Zählrohres gemessen. Die Aluminiumwand zwischen Zählrohr und Gasmantel war 100 μ stark. Es wurden drei Reihen von Versuchen angestellt: Bestrahlung mit thermischen Neutronen, Bestrahlung mit Neutronen aus Beryllium mit 7-MeV-Deuteronen (Höchstenergie 11 MeV) und Bestrahlung mit Neutronen aus Lithium mit 7-MeV-Deuteronen (Höchstenergie 20 MeV). Dabei wurden folgende Halbwertszeiten gefunden: 3,4 Minuten; 15,6 Minuten; etwa 1 Stunde; 9,6 Stunden und 7,0 Tage. Die folgende Tabelle gibt die relativen Intensitäten auf Sättigung umgerechnet und auf die 9,6-Stunden-Aktivität gleich 100 bezogen:

	3,4 Min.	15,6 Min.	etwa 1 Std.	9,6 Std.	7,0 Tage
therm. .	36	ca. 3	—	100	115
Be . . .	16,5	3,8	ca. 4	100	860
Li . . .	< 5	19	ca. 4	100	107

Die Strahlung des 3,4-Minuten-Körpers ist sehr hart, 2 mm Aluminium lassen noch 25 % durch. Es ist anzunehmen, daß diese Aktivität mit dem von H. J. BORN und W. SEELMANN-EGGEBERT bei der Uranspaltung gefundenen 3,8-Minuten-Körper identisch ist[1, 2]). Als Massenzahl kommt dann nur 137 in Frage. Die 15,6-Minuten-Aktivität ist wohl sicher mit dem 10-Minuten-Körper identisch, den GÖTTE als Isomer zur bekannten 9,6-Stunden-Aktivität festgestellt hat[3, 4, 5, 6, 7]). Die zugehörige Massenzahl ist 135. Die 7-Tage-Periode ist zweifellos mit der von anderen Autoren gefundenen 4,3- bzw. 5,4-Tage-Periode identisch[4, 5, 6, 7]). Sie konnte über 4 Halbwertszeiten beobachtet werden. Sie ist der Masse 133 zuzuordnen. Die Periode von etwa einer Stunde war sehr schlecht meßbar, vermutlich ist sie mit der durch Deuteronenbestrahlung von Xenon entstehenden 68-Minuten-Periode identisch[6]). Als Massenzahl kommt ein Isomer zu 133, 137 oder zu einem stabilen Isotop in Frage. Da die Periode sonst nicht mit diesen genannten aktiven Isotopen zusammen gebildet wird, ist das letztere wahrscheinlicher. Nach einer von MATTAUCH aufgestellten Regel sollte das stabile Isotop 129 mit den Spin $^1/_2$ ein aktives Isomer haben.

Die oben angegebenen relativen Intensitäten deuten darauf hin, daß bei Bestrahlung mit Lithiumneutronen die $(n, 2n)$-Prozesse die (n, γ)-Prozesse überwiegen. Die durch die vorliegende Arbeit neu gefundenen Kernprozesse sind also die folgenden:

$X^{129}\,(n, n)\,X^{129*}$ (?) | $X^{134}\,(n, 2n)\,X^{133}$
$X^{132}\,(n, \gamma)\,X^{133}$ | $X^{136}\,(n, \gamma)\,X^{137}$
$X^{134}\,(n, \gamma)\,X^{135}$ | $X^{136}\,(n, 2n)\,X^{135}$
$X^{134}\,(n, \gamma)\,X^{135*}$ | $X^{136}\,(n, 2n)\,X^{135*}$

Die Versuche werden fortgesetzt.

Herrn Prof. W. BOTHE bin ich für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Der Griesogen-Verkaufs-G. m. b. H. danke ich für die Überlassung des sehr reinen Xenons.

Grundlsee, Ostern 1943. W. RIEZLER.

[1]) W. SEELMANN-EGGEBERT u. H. J. BORN, Naturwiss. 31, 59 (1943).
[2]) H. J. BORN u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Naturwiss. 31, 86 (1943).
[3]) H. GÖTTE, Naturwiss. 29, 496 (1941).
[4]) E. SEGRÈ u. C. S. WU, Physic. Rev. 57, 552 (1940).
[5]) R. W. DODSON u. R. D. FOWLER, Physic. Rev. 57, 967 (1940).
[6]) E. P. CLANCY, Physic. Rev. 60, 87 (1941).
[6]) C. S. WU, Physic. Rev. 58, 926 (1940).

Eine endotherme Reaktion im festen Zustand.

Reaktionen im festen Aggregatzustand verlaufen im allgemeinen in Richtung der nach außen positiven Wärmetönung (G. TAMMANN). Dies hat seinen Grund darin, daß der Unterschied der Entropiesumme der Ausgangsstoffe gegen die Entropiesumme der Endprodukte meistens klein ist gegenüber der Wärmetönung der Reaktion[1]). Anders wird das bei kleinen Wärmetönungen. Schreiben wir

$$\mathcal{A} = \mathcal{W}_p - T\,(S_{\text{Anf}} - S_{\text{End}}),$$

worin bedeutet $\mathcal{A}$ die Verringerung der freien Energie bei der Reaktion, $\mathcal{W}_p$ die Verminderung des Wärmeinhaltes des Systems („Wärmetönung") bei konstantem Druck und S die jeweilige Entropiesumme, so sieht man sofort, daß bei einem Überwiegen von S_{End} gegenüber S_{Anf} auch bei einem negativen Wert für $\mathcal{W}_p$, also bei endothermer Reaktion, $\mathcal{A}$ noch positiv sein kann, wenn nämlich dieser negative Wert von $\mathcal{W}_p$ genügend klein ist.

Ein solcher Fall wurde gefunden für die Reaktion $CdO + \alpha\text{-}Fe_2O_3 = CdFe_2O_4$. Die Reaktion tritt erst bei höherer Temperatur (z. B. 800°) ein[2]). Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur hat der Spinell eine um $\sim$ 3000 cal größere Lösungswärme als die Summe der Ausgangsstoffe ($CdO + \alpha\text{-}Fe_2O_3$). Das Reaktionsprodukt ist bei Zimmertemperatur praktisch beständig. Auch bei sehr langsamem Abkühlen von der Entstehungstemperatur herunter verändert oder zersetzt es sich nicht.

Die ausführliche Mitteilung erscheint in der Z. anorg. u. allg. Chem.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung wertvoller Apparate.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 6. Mai 1943. R. FRICKE. F. BLASCHKE.

[1]) Vgl. auch H. ULICH, Chemische Thermodynamik. Dresden u. Leipzig 1930, S. 217.
[2]) Siehe auch A. E. VAN ARKEL, E. J. W. VERWEY, G. M. VAN BRUGGEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) 55, 331 (1936).

Zur Beständigkeit des $Fe(OH)_2$.

Eine Neubestimmung der Verbrennungswärme von unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff hergestelltem, gealtertem, gereinigtem, getrocknetem und analysiertem $Fe(OH)_2$ ergab $29{,}8 \pm 0{,}65$ kcal/Mol $Fe(OH)_2$[1]) für die Verbrennung zu $\alpha\text{-}Fe_2O_3$. Aus dieser Verbrennungswärme ergibt sich sowohl nach der NERNSTschen, als auch nach der ULICHschen Näherungsgleichung, daß $Fe(OH)_2$ im Gleichgewicht mit höheren Oxyden des Eisens, insbesondere Fe_3O_4, z. B. nach dem Schema

$$3\,[Fe(OH)_2] \rightleftharpoons [Fe_3O_4] + (H_2) + 2\,H_2O,$$

schon bei Zimmertemperatur beachtliche Wasserstoffdrucke entfaltet, daß es also Neigung besitzen muß, sich unter Bildung von H_2 und höheren Oxyden zu zersetzen. Demnach ist $Fe(OH)_2$ auch bei Abwesenheit von O_2 unbeständig. Seine Erfassung gelingt nur, weil seine ersten Oxydationsprodukte noch außerordentlich energiereich sind[2]). Auch die unter vollkommenem Ausschluß von O_2 dargestellten und behandelten Präparate besaßen stets einen kleinen Gehalt an Fe (III) (unter 0,5 %).

Fe (II)-Ionen wurden bei der Darstellung der Präparate möglichst ferngehalten, da sie offenbar die Oxydation des $Fe(OH)_2$ mit H_2O beschleunigen[3]).

Die ausführliche Mitteilung erscheint in der Z. anorg. u. allg. Chem.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir bestens für die Unterstützung mit wertvollen apparativen Hilfsmitteln.

Stuttgart, Laboratorium für Anorganische Chemie und Anorganisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 6. Mai 1943. R. Fricke. S. Rihl[4]).

[1]) Unterlagen in der Dissertation S. Rihl, Stuttgart 1939. Thomsen fand 27,29 kcal.

[2]) R. Fricke, Angew. Chem. 51, 863 (1938).

[3]) G. Schikorr, Z. anorg. u. allg. Chem. 172, 32 (1928).

[4]) Gefallen an der Ostfront im Januar 1943.

Besprechungen.

WERNER, HELMUT, **Vom Polarstern bis zum Kreuz des Südens.** Eine allgemeinverständliche Einführung in die Astronomie der Himmelskugel und Anleitung zur Orientierung im Gelände nach Gestirnen auf der ganzen Erde. Jena: Gustav Fischer 1943. 196 Seiten, 48 Abbild. i. Text u. 14 Tafeln i. Anhang. Preis kart. RM 8.—.

Diese „allgemeinverständliche Einführung in die Astronomie der Himmelskugel und Anleitung zur Orientierung im Gelände nach Gestirnen auf der ganzen Erde" ist aus der Tätigkeit des Verf. am Zeiß-Planetarium in Jena hervorgegangen und stellt eine wesentliche Erweiterung der 1941 erschienenen „Orientierung im Gelände" (Jena: Gustav Fischer) dar, die sich auf die mittlere Breite von 50° nördlich beschränkte.

In übersichtlicher Weise und durch zahlreiche geschickt entworfene Zeichnungen und Bilder unterstützt werden die Gesetzmöglichkeiten des Tages- und Jahresgeschehens am gestirnten Himmel dargelegt und für die Grundaufgabe der Orientierung nach Ort und Zeit ausgenutzt. Es ist eine Unsumme von Einzelheiten zusammengetragen, so daß ein richtiges kleines Handbuch entstanden ist, aus dem man alles lernen kann, was zu dem Sachgebiet gehört, und in dem man auf alle Einzelfragen Antwort findet. H. Kienle.

SCHOTT, GERHARD, **Geographie des Atlantischen Ozeans.** Im Auftrage der Deutschen Seewarte vollständig neubearbeitet. 3. Aufl. Hamburg: Verlag C. Boysen 1942. XVI, 438 S. 27 Tafeln, 141 Fig. i. Text. Geb. RM 36.—.

„Dies ist ein neues Buch." Diese das Vorwort einleitenden Worte kennzeichnen die gründliche Umgestaltung des bekannten Werkes, das, als es zuerst 1912 erschien, als bahnbrechend begrüßt wurde. Bahnbrechend insofern, als hier zum ersten Male die länderkundliche Betrachtung auf einen Ozean angewendet wurde. Erst wesentlich später (1935) wurde sie vom gleichen Verf. auf den Indischen und Stillen Ozean ausgedehnt und umfaßt somit jetzt das ganze Weltmeer.

In zwei Punkten vor allem unterscheidet sich die neue Auflage von der im Jahre 1926 erschienenen zweiten. Einmal selbstverständlich durch die Berücksichtigung des seither bekanntgewordenen neuen Beobachtungsmaterials, das die nach dem ersten Weltkriege mächtig aufblühende Meeresforschung eingebracht hat. Mußte doch die 2. Auflage abgeschlossen werden, gerade als eine Reihe von Nationen sich anschickte, neue Expeditionen auszusenden. Es sei nur an die Fahrten des „Meteor", der „Atlantis" und der „Discovery" erinnert. Außerdem hat aber der Verf. im Aufbau des Werkes eine wichtige Änderung vorgenommen: Er hat im Kernstück des Werkes, der Schilderung der einzelnen Regionen des Ozeans, eine Synthese der ozeanographischen und meteorologisch-klimatischen Tatsachen durchgeführt, so daß die Wechselwirkung von Ozean und Atmosphäre viel besser zur Geltung kommt. Damit besitzen jetzt die Werke des Autors über die 3 Weltmeere die gleiche Struktur.

Naturgemäß nehmen die meereskundlichen Abschnitte, welche die Morphologie und Bodenbedeckung, die Eigenschaften des Wassers, die Beschreibung der natürlichen Regionen und das Leben im Meere betreffen, den Hauptteil (drei Fünftel) des Buches ein, aber die Ozeanographie im eigentlichen Sinne, also die Behandlung von Strömungen, Gezeiten, Salzgehalt, Temperatur, Dichte, Sauerstoff usw., beansprucht doch nur etwa ein Zehntel des Gesamtumfangs. So wird man also keine fachozeanographische Darstellung unserer heutigen Kenntnisse bis in die Einzelheiten hinein erwarten. Der Autor selbst lehnt das ausdrücklich ab und betont mit Recht, daß er ja eine *geographische* Schilderung des Ozeans bieten wolle. Dabei mußte ebenso die Topographie und Geologie der umrandenden Küsten wie die Entdeckungs- und Erforschungsgeschichte, wie überhaupt das Verhalten des Menschen zu diesem Meere zur Geltung kommen, das sich im See- und Luftverkehr, im Funk- und Kabelnetz, in Fisch- und Walfang und nicht zuletzt in der Geopolitik äußert.

Trotz der überwältigenden Fülle des verarbeiteten Stoffes liest sich Schotts Darstellung flüssig, ja leicht und elegant, oft geradezu spannend, wenn der Verf. z. B. bei der Schilderung eines Meeresgebietes eigene Eindrücke verwertet, die er auf seinen zahlreichen Seereisen gewonnen hat. Dieses im guten Sinne Subjektive macht überhaupt einen wesentlichen Reiz des Buches aus und sichert ihm einen weitgespannten Leserkreis. Das Verdienst, das Sch. sich durch seine „Geographien" der 3 Ozeane erworben hat, ist um so höher zu werten, als er nicht nur der erste war, der ein so großes Unternehmen auf sich nahm, sondern aller Voraussicht nach auch der einzige bleiben wird, der eine solche, die verschiedenen Disziplinen umfassende Überschau bewältigen konnte. Die Zeiten, in denen die Ozeanographie ein Spezialgebiet von Geographen war, sind vorbei; heute studiert man Ozeanographie, wie man Geologie oder Meteorologie studiert, weil die gegenwärtigen und zukünftigen Probleme des Meeres eine solche Spezialisierung verlangen. Damit werden aber die Menschen fehlen, die wie Schott noch den Gesamtüberblick haben. Auch er hat sich ja später Helfer herangezogen, in der 2. Auflage übernahm E. Hentschel den Abschnitt über das Leben im Meere, in der dritten wurde dazu dem Sohne W. Schott die Behandlung der Bodensedimente übertragen.

Von dem vielen inhaltlich Neuen, das die vorliegende Auflage bietet, kann hier nur ein Teil kurz gewürdigt werden. Die Erforschungsgeschichte des Atlantischen Ozeans ist um 2 Abschnitte erweitert worden, welche die ozeanographischen Forschungsreisen seit 1920 und die im Hinblick auf den transatlantischen Luftverkehr stark geförderte meteorologische und aerologische Forschung betreffen. Die neue Tafel der Forschungsfahrten von 1920—1938 zeigt aufs deutlichste die sprunghaft angewachsene Intensität der Meeresforschung im Bereich des Atlantischen Ozeans, wenn man sie mit der mehr als den doppelten Zeitraum umfassenden Karte der Forschungsfahrten 1868—1914 vergleicht.

In der modernen Meeresforschung hat besonders ein Gerät umwälzend gewirkt: das Echolot. Das äußert sich in einer enormen Zunahme der Lotzahlen und damit der Kenntnis der Morphologie des Tiefseebodens, die ihren Niederschlag in dem entsprechenden Kapitel und in der neuen Tiefenkarte gefunden hat, die dem Buche im Maßstabe 1 : 30000000 beigegeben ist. In dem gleichen Kapitel kommt auch WOLFGANG SCHOTT mit der Darstellung der Bodenbedeckung zu Wort, deren Umfang auf das Dreifache angewachsen ist. Die neue, auf Grund sämtlicher erreichbarer (etwa 26000) Bodenproben entworfene Karte der Sedimente ist vor allem dadurch wertvoll, daß die angetroffenen Bodenarten an den jeweiligen Positionen durch Zeichen angegeben sind, so daß man sich ein Urteil über Dichte und Verteilung des zugrunde liegenden Beobachtungsmaterials bilden kann. Die Sedimentverteilung ist jedoch eine ganz junge Erscheinung; konnte der Verf. doch eine weitreichende Transgression von Globigerinenschlamm auf rotem Ton und Diatomeenschlamm feststellen, die nach dem Ende der Eiszeit eingesetzt hat. Es folgt daraus übrigens eine mittlere Ablagerungsgeschwindigkeit der Tiefseesedimente von 1—2 cm pro 1000 Jahre.

Die Beschreibung der Eigenschaften und Bewegungen des atlantischen Tiefenwassers ist naturgemäß stark durch die Forschungen des „Meteor" beeinflußt. Sechs Längsschnitte zeigen die Verteilung von Salzgehalt, Temperatur, Dichte und Sauerstoff in der West- und Osthälfte des Ozeans von der Antarktis bis zum hohen Norden. Die entsprechenden Horizontalkarten für Oberfläche und verschiedene Tiefenhorizonte sind — ebenso wie übrigens sämtliche 23 farbigen Tafeln — ganz neu entworfen und gezeichnet worden. Unter diesen sei die Karte der Oberflächenströmungen hervorgehoben, die einen Teil der vom Verf. ganz neu entworfenen Weltkarte der Meeresströmungen (D. Admiralitätskarte Nr. 1947) bildet. Diesen Abschnitt beschließen Tabellen ausgewählter Vertikalserien von Temperatur und Salzgehalt (meist bis 5000 m Tiefe), die über den ganzen Ozean verteilt liegen und somit einen schnellen Einblick in die vertikale Verteilung dieser Faktoren vermitteln.

Ein neues Kapitel ist dem Luftmeer bis 4000 m Höhe gewidmet, dessen Eigenschaften und Strömungen in mehreren von 80° Süd bis 80° Nord reichenden Längsschnitten sehr glücklich veranschaulicht werden.

Im Hauptteil des Buches, der Beschreibung der natürlichen Regionen, fällt die gegenüber früher wesentlich differenziertere Einteilung auf: statt in 11 wird der Ozean nun in 19 Regionen aufgeteilt, die zum Teil zu Oberbegriffen, wie nordatlantisches oder südatlantisches Passatgebiet, zusammengefaßt werden. Neu aufgenommen ist die Behandlung einiger Nebenmeere, so vor allem der Nord- und Ostsee, was einen entschiedenen Gewinn bedeutet.

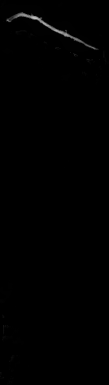
Die inhaltliche Bereicherung des weitgehend neugeschriebenen Kapitels von E. HENTSCHEL über das Leben im Atlantischen Ozean ist fast ganz den Forschungen des Autors selbst auf dem „Meteor" zu verdanken und bezieht sich vorwiegend auf das Plankton. Besonders eindrucksvoll sind die zeichnerischen Darstellungen der in je 2 Liter Wasser enthaltenen Organismen. Man erkennt mit einem Blick die von der geographischen Position abhängige außerordentliche Verschiedenheit, sowohl was die Menge als auch was die Zusammensetzung anbetrifft. Die genaue Kenntnis des planktischen Lebens erlaubte ferner dem Verf. eine regionale Aufteilung des Ozeans in 16 biologische Hauptgebiete, die deutliche Anklänge an die Einteilung SCHOTTS zeigt, wie es bei der Wechselwirkung zwischen Organismen und Umwelt zu erwarten ist.

Von allen denjenigen, die sich mit dem reichen Kartenmaterial des Buches eingehender zu beschäftigen haben, werden die im Anhang gegebenen „Bemerkungen über die wissenschaftlichen Grundlagen einiger Karten und Textfiguren" sehr begrüßt werden; erhalten die Karten dadurch doch für den Fachmann wesentlich erhöhten Wert.

Daß das Werk trotz der gegenwärtigen Schwierigkeiten in so hervorragender Ausstattung erscheinen konnte, ist nicht zum wenigsten der Unterstützung zu verdanken, die ihm das Oberkommando der Kriegsmarine im Verein mit dem Reichsluftfahrtministerium und Reichsverkehrsministerium in richtiger Erkenntnis seiner Bedeutung für die See- und Luftfahrt hat zukommen lassen. H. WATTENBERG, Kiel-Kitzeberg.

WEINERT, HANS, **Entstehung der Menschenrassen.** 2. veränd. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke 1941. VIII, 324 S. 200 Einzelabbild. u. 7 Rassenkarten. Preis brosch. RM 17.—, geb. RM 18.80.

Die zweite Auflage des 1937 erstmalig erschienenen Buches ist recht bald notwendig geworden, ein Zeichen dafür, daß es eine fühlbare Lücke ausfüllte. Die Aufnahme, die die erste Auflage gefunden hatte, war im wesentlichen zustimmend, und man kann es nur begrüßen, daß sich der Verf. so bald zu einer Neubearbeitung entschlossen hat. Sie ist im Aufbau und in den Grundauffassungen unverändert geblieben, es sind aber alle Neufunde, darunter recht wichtiges Material, in die Darstellung eingearbeitet worden. Wenn der Verf. dazu bemerken kann: „Alle Neuentdeckungen brachten nichts, was zum Umlernen zwingt, alles fügt sich in den großen Rahmen der Menschheitsentwicklung ein und befestigt nur unsere bisherigen Anschauungen", so ist diese Tatsache sicherlich für die in dem Buch vertretenen Auffassungen eine sehr beachtliche Stütze. Es ist nur naturgemäß, daß beim Entwurf eines räumlich und zeitlich so ausgedehnten Bildes, wie es eine Gesamtrassengeschichte der Menschheit erfordert, die Induktionsbasis für die einzelnen Schlüsse eine recht verschiedene sein muß. Hier ist es die besondere Aufgabe des Synthetikers, vorsichtig und abwägend im Urteil zu sein, ohne deshalb aber auf Hypothesen zu verzichten, die Getrenntes verbinden und zur Abrundung des Gesamtbildes führen. Der Ref. hat den Eindruck, daß es dem Verf. im wesentlichen gelungen ist, auch für den Nichtfachmann ersichtlich zu machen, wo noch mehr oder weniger stark schwankender und wo bereits fester Boden betreten wird. Daß jenseits dieses festen Bodens das Problematische noch zu vielen Diskussionen Anlaß bietet, daß manche vom Verf. vertretenen Meinungen, für die er glaubt, über genügend Wahrscheinlichkeitsmomente zu verfügen, von anderer Seite Widerspruch erfahren werden (z. B. in der Beurteilung des Neandertalerproblems), liegt in der Natur des leider vielfach nicht oder noch nicht eindeutigen Materiales begründet. Die sprichwörtliche Lückenhaftigkeit der Fossilüberlieferung wird hier vielfach um so fühlbarer, je intensiver man die Zusammenhänge zu verfolgen sucht. Der extensive Großzusammenhang des Menschen mit dem Tierreich ist geklärt, die Zerlegung der Hominiden in die Rassenvielfalt der Gegenwart, der „Rassenstammbaum", bleibt noch in vielen Teilen zunächst nur der Hypothese zugänglich. — Das Bild aber, das WEINERT von diesem Rassenstammbaum skizziert, dürfte in seinen Grundumrissen zutreffend gesehen sein. Inwieweit im einzelnen die Zusammenhänge richtig vermutet worden sind, wird die Zukunft mehr und mehr erkennen lassen.

G. HEBERER, Jena.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT. Berlin W 9.
Springer-Verlag in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.